ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
AUG 15 60

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
E. HAYEK O. KRATKY F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. KUFFNER

91. BAND, 3. HEFT
MIT 62 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 30. JUNI 1960)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1960

Mh. Chem.

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band **85** (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. II b der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitierung entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCh, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, die in der zweiten Hälfte der Monate Februar, April, Juni, August, Oktober und Dezember ausgegeben werden; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz wie nur möglich gefaßt sein und der „Rechtschreibung der technischen und chemischen Fremdwörter" von Jansen und Mackensen (VDI-Verlag und Verlag Chemie, 1959) entsprechen; Abbildungen und Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Kuffner*, Wien IX, Währinger Straße 38 (Tel. 32 26 25) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören: verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

91. Band / 3. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie

Seite

Amberg, S. Das Homogenitätsgebiet des $MoSi_2$ 412

Baaz, M., V. Gutmann und **L. Hübner.** Koordinationsformen des Eisen(III)-chlorids in Phosphoroxychlorid (zgl. 19. Mitt. der Reihe: Das Solvosystem Phosphoroxychlorid) 537

Baaz, M., V. Gutmann und **M. Y. A. Talaat.** Das amphotere Verhalten von Titan(IV)-chlorid in Phosphoroxychlorid (zgl. 21 Mitt. der Reihe: Das Solvosystem Phosphoroxychlorid)..... 548

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

DL-N-Äthylmethioninol

Von

M. Pöhm

Aus dem Laboratorium der chem.-pharmazeut. Fabrik A. v. Waldheim, Wien

(Eingegangen am 25. Januar 1960)

Es werden verschiedene Möglichkeiten beschrieben, von Methionin ausgehend zu Äthylmethioninol zu gelangen. Bei den angewendeten Reduktionen mit $LiAlH_4$ und $LiBH_4$ konnte niemals eine Abspaltung der Methylmercaptangruppe beobachtet werden, die auf Grund einer Literaturangabe erwartet werden konnte.

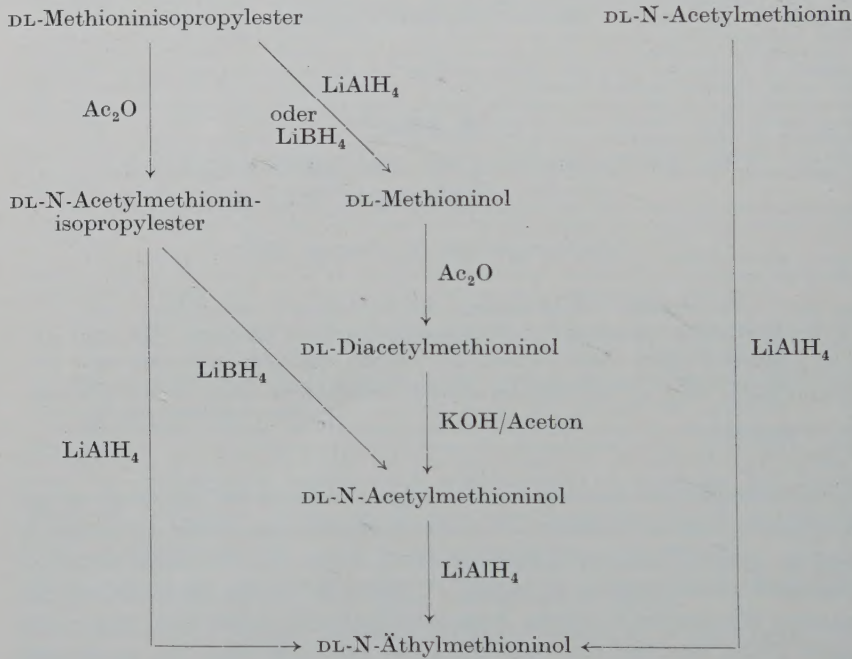
Vor einigen Jahren konnten wir zeigen, daß sich bei Verwendung von absolutem Tetrahydrofuran als Lösungsmittel eine Reihe von Aminosäuren mittels Lithiumaluminiumhydrid direkt zu den entsprechenden Aminoalkoholen reduzieren lassen[1,2]. Mit Hilfe dieser Methode wurden, unseres Wissens nach, etliche Aminoalkohole zum ersten Male dargestellt, unter ihnen das Reduktionsprodukt des DL-Methionins, das DL-Methioninol[2]. Die gleiche Verbindung wurde später auch von *Gebhard* und *Karrer*[3] durch Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf Methioninisopropylester in Äther erhalten.

Bei der Reduktion von DL-N-Acetylmethioninmethylester mit Lithiumborhydrid wird nach *Graßmann* u. Mitarb. Mercaptan abgespalten, und es bildet sich DL-2-Aminobutanol-(1); dieser Befund steht — nach Ansicht der genannten Autoren — in Gegensatz zu unserem oben angeführten Ergebnis[4].

---

[1] *O. Vogl* und *M. Pöhm*, Mh. Chem. **83**, 541 (1952).
[2] *O. Vogl* und *M. Pöhm*, Mh. Chem. **84**, 1097 (1953).
[3] *R. R. Gebhard* und *P. Karrer*, Helv. chim. Acta **38**, 915 (1955).
[4] *W. Graßmann, H. Hörmann* und *H. Endres*, Chem. Ber. **88**, 102 (1955).

Es interessierte uns nun, wie sehr sich Lithiumaluminiumhydrid und Lithiumborhydrid in der Tat unterschiedlich gegenüber Methionin und seinen Derivaten verhalten bzw. ob aus der Mitteilung von *Graßmann* u. Mitarb. allgemeine Schlüsse gezogen werden können. In diesem Zusammenhang möchten wir auch auf eine spätere Arbeit von *Graßmann* und Mitarb. verweisen, in der sich die folgende Fußnote findet[5]: „DNP-2-Aminobutanol-(1) entsteht bei der Reduktion von DNP-Methioninestern mit Lithiumborhydrid"*.



Die Einwirkung von Lithiumborhydrid auf Methionin und einige seiner Derivate erschien uns somit einer näheren Untersuchung wert. Wir behandelten folgende Verbindungen je 10 Stdn. mit überschüssigem Lithiumborhydrid in absolutem siedenden Tetrahydrofuran: DL-Methionin, DL-N-Acetylmethionin, DL-Methioninisopropylester, DL-N-Acetylmethioninisopropylester, DL-Methioninol und DL-N-Acetylmethioninol. In keinem Falle konnte eine Entwicklung von Methylmercaptan festgestellt

[5] *W. Graßmann* und *A. Riedel*, Z. physiol. Chem. **312**, 206 (1958).

* Der N-Acetylmethioninmethylester spaltet nicht nur mit $LiBH_4$ Methylmercaptan ab[4], sondern auch mit $LiAlH_4$, wobei allerdings kein definiertes Reduktionsprodukt gefasst werden konnte (persönliche Mitt. von Prof. *Graßmann* und Dr. *Hörmann*).

werden, auch bei der abschließenden üblichen Zersetzung der Reaktionsansätze nicht. Die beiden Isopropylester wurden erwartungsgemäß reduziert, die übrigen Verbindungen blieben unverändert. Wir wählten für unsere Versuche den Isopropylester, da nach *Brenner* und *Kocher* die Ester des Methionins mit einfachen primären Alkoholen zu ganz spontanen Veränderungen neigen sollen[6]; leider werden keine näheren Angaben über die Art dieser Veränderungen gemacht. Das Reduktionsprodukt des N-Acetylmethioninisopropylesters, das N-Acetylmethioninol, welches wir auch durch partielle Verseifung des O,N-Diacetylmethioninols erhalten haben, konnten wir durch die folgenden beiden Reaktionen eindeutig identifizieren: 1. Acetylierung zum O,N-Diacetylmethioninol. 2. Reduktion zum N-Äthylmethioninol mittels $LiAlH_4$. Ein authentisches DL-Äthylmethioninol stellten wir durch Reduktion von DL-N-Acetylmethionin mit $LiAlH_4$ in absolutem Tetrahydrofuran dar. Das nebenstehende Schema zeigt, auf welchen Wegen wir das DL-N-Äthylmethioninol, die gut zu identifizierende Schlüsselsubstanz unserer Untersuchungen, erhalten konnten.

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse glauben wir nicht, daß sich Lithiumaluminiumhydrid und Lithiumborhydrid gegenüber Derivaten des Methionins prinzipiell verschiedenartig verhalten, was man auf Grund der bisher bestehenden Literatur[2–5] hätte schließen können, sondern wir sind der Meinung, daß jedes Derivat des Methionins speziell dahingehend untersucht werden muß, ob es unter bestimmten Versuchsbedingungen bei der Einwirkung von $LiBH_4$ oder $LiAlH_4$* Mercaptan abspaltet oder nicht.

Experimenteller Teil

1. DL-N-Äthylmethioninol aus DL-N-Acetylmethionin

0,96 g N-Acetylmethionin, aus DL-Methionin bereitet[7], wurden in 80 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) langsam mit 1,5 g fein pulverisiertem $LiAlH_4$ versetzt. Nach 4stdg. Kochen unter Rückfluß wurde das überschüssige Reduktionsmittel mit 20 ml Essigester aufgebraucht. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Äther extrahiert; der Rückstand der getrockneten äther. Lösung wurde aus einem Kugelrohr destilliert. Bei 0,5 mm/110—120° C (Luftbadtemp.) destillierten 0,70 g (85% d. Th.) eines farblosen Öls.

Saures Oxalat. Feine Nadeln aus Alkohol-Äther, Schmp. 129—130°.

$C_7H_{17}NOS \cdot C_2H_2O_4$ Ber. S 12,66. Gef. S 12,83.

---

[6] *M. Brenner* und *V. Kocher*, Helv. chim. Acta **32**, 333 (1949).

[7] *G. P. Wheeler* und *A. W. Ingersoll*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4604 (1951).

* Diese Formulierung soll, laut persönlicher Mitt., nur die zum Zwecke der Erläuterung einer Tabelle vereinfachte Darstellung der früheren Ergebnisse[4] darstellen und nicht etwa eine erweiterte allgemeine Erkenntnis ausdrücken.

2. DL-*O,N-Diacetylmethioninol*

1,45 g DL-Methioninol[2] wurden in 25 ml Pyridin mit 5 ml Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 12 Stdn. wurde die Lösung im Vak. weitgehend eingeengt und mit 200 ml Äther versetzt. Die Ätherlösung wurde gut mit verd. Lauge und mit Wasser gewaschen; der Abdampfrückstand kristallisierte aus Äther-Petroläther. Schmp. 82—83°.

$C_9H_{17}NO_3S$. Ber. N 6,39, prim. Amino-N 0.
Gef. N 6,45, prim. Amino-N 0,0.

3. DL-*N-Äthylmethioninol aus* DL-*O,N-Diacetylmethioninol*

a) 1,1 g Diacetylmethioninol wurden in 50 ml Aceton gelöst. Unter Rühren wurden 10 ml 0,5 n KOH tropfenweise zugegeben; schließlich wurde 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen der Lösung im Vak. wurde in ca. 200 ml Äther aufgenommen. Der Rückstand der gewaschenen und getrockneten Ätherlösung wurde im Luftbad aus einem Kugelrohr destilliert. Bei 150—160°/0,5 mm destillierten 0,6 g eines Öls, voraussichtlich DL-N-Acetylmethioninol. Ein kristallisiertes Derivat dieser Verbindung konnte nicht erhalten werden. Amino-N konnte erwartungsgemäß nicht gefunden werden.

b) 0,5 g des oben erhaltenen Öls wurden in 20 ml absol. THF mit 0,5 g gepulv. $LiAlH_4$ 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 0,4 g DL-N-Äthylmethioninol erhalten. Schmp. des *sauren Oxalats* 128—130°, unverändert in Mischung mit der unter 1. erhaltenen Substanz.

4. DL-*N-Äthylmethioninol und* DL-*O,N-Diacetylmethioninol aus* DL-*Methioninisopropylester*

a) 2 g DL-Methioninisopropylester[6] wurden nach der Methode von *Cherbuliez* und *Plattner*[8] mit 10 ml Essigsäureanhydrid und 3 g wasserfreiem NaOAc acetyliert.

b) 2 g des acetylierten Esters ($Sdp._{0,05}$ um 145°C) wurden in 100 ml THF gelöst; nach und nach wurden 5 g fein pulv. $LiBH_4$ eingetragen. Dann erhitzte man 3 Stdn. unter Rückfluß[9], nach Zusatz von 25 ml Essigester noch weitere 2 Stdn. Sodann wurden 500 ml Äther und 50 ml verd. Na_2CO_3-Lösung zugesetzt und gut geschüttelt. Der Rückstand der gewaschenen und getrockneten Ätherlösung wurde im Vak. destilliert. Die bei 145—165° (Luftbadtemp.)/0,5 mm übergehende Fraktion, 1,1 g, wurde wie unten unter c) und d) weiterbehandelt.

c) 0,6 g wurden mit 0,5 g $LiAlH_4$ in 20 ml absol. THF 1 Stde. gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 0,4 g DL-N-Äthylmethioninol erhalten; dieses wurde in das *saure Oxalat* übergeführt. Schmp. 128—130°, unverändert in Mischung mit den unter 1. und 3. erhaltenen Substanzen.

---

[8] *E. Cherbuliez* und *Pl. A. Plattner*, Helv. Chim. Acta **12**, 317 (1929).

[9] Erhitzt man wesentlich länger, so wird auch die Acetylgruppe in erheblichem Maße abgespalten; siehe: *J. C. Crawhall* und *D. F. Elliott*, Nature [London] **175**, 299 (1955).

d) 0,4 g des nach b) erhaltenen Öls wurden in 3 ml Essigsäureanhydrid gelöst und mit 1 g wasserfreiem NaOAc versetzt. Nach ca. 30stdg. Stehen wurden 100 ml Äther zugesetzt; die Lösung wurde filtriert und das Essigsäureanhydrid durch Schütteln mit verd. KOH entfernt. Der Abdampfrückstand war aus Äther-Petroläther kristallisierbar; Schmp. 81—82°, gleichbleibend in Mischung mit der unter 2. beschriebenen Substanz.

e) 2 g des nach a) hergestellten acetylierten Esters wurden in 120 ml absol. THF gelöst, mit 2,5 g $LiAlH_4$ versetzt und nach 1. weiterbehandelt. Ausb. 1,25 g DL-N-Äthylmethioninol (85% d. Th.).

Für die Durchführung der Mikroanalysen danken wir Herrn Univ.-Dozent Dr. *G. Kainz* (Analyt. Inst. der Universität Wien).

Über die Reaktion von tertiären Aminen mit p-Chinonen, 1. Mitt.:

Über die Reaktion von Pyridin mit p-Chinon

Von

G. Spiteller

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 21. März 1960)

Pyridin reagiert mit p-Chinon in Gegenwart von Acetanhydrid unter Ausbildung von Hydrochinonpyridiniumsalzen der Formel I und II. Die beständigen Verbindungen der Konstitution I nehmen bei der katalytischen Hydrierung 4 Mol H_2 auf und liefern die entsprechenden 2-Piperidinohydrochinonderivate. Die Verbindungen des Typus II hingegen sind sehr instabil und werden bei der katalytischen Hydrierung unter Aufnahme von nur einem Mol H_2 in Pyridin und Hydrochinonderivat gespalten.

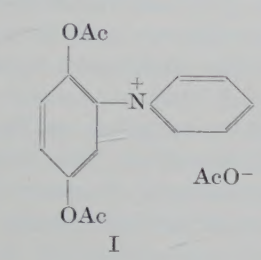
Wie in einer vorangehenden Arbeit gezeigt werden konnte[1], entstand bei der Acetylierung des Diphenochinondervates III mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin unerwartet das O,O′,N,N′-Tetraacetylderivat IV, so daß eine Reduktion des Chinons zum Hydrochinon stattgefunden haben mußte.

Um Einblick in diese eigenartige Reaktion zu gewinnen, wurde eine einfacher gebaute Modellsubstanz, das p-Chinon, der Einwirkung von Pyridin und Acetanhydrid unterworfen. Während p-Chinon — auch bei längerem Erhitzen — weder mit Pyridin noch mit Acetanhydrid allein reagierte, geriet eine auf 50° vorgewärmte Mischung von Pyridin und Acetanhydrid beim Eintragen von p-Chinon ins Sieden, so daß die heftige, unter Dunkelfärbung verlaufende Reaktion durch äußere Kühlung gemäßigt werden mußte. Der Umsatz war in wenigen Minuten beendet, in der tief schwarz gefärbten teerigen Masse ließ sich kein p-Chinon mehr nachweisen.

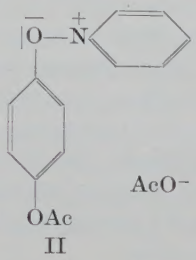
---

[1] *G. Spiteller* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **90**, 839 (1959).

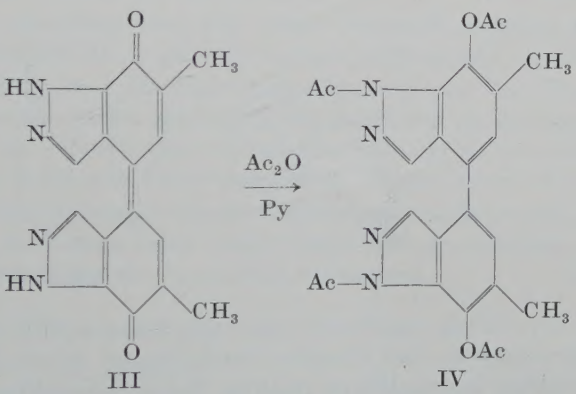
Aus dem vom überschüssigen Pyridin und Essigsäureanhydrid befreiten wasserlöslichen Rückstand ließ sich durch Ätherextraktion in 20—35% Ausbeute (bezogen auf eingesetztes p-Chinon) Hydrochinondiacetat isolieren. Bei der Destillation des ätherunlöslichen dunklen Teeres trat offenbar Zersetzung ein und es destillierte ein Gemisch von Hydrochinonmono- und -di-acetat ab. Stickstoffhältige Verbindungen wurden nicht erhalten.



I



II



III IV

Es wäre daher möglich gewesen, daß sich das p-Chinon unter der katalytischen Wirkung des Pyridins zu Hydrochinon und einer anderen, nicht isolierten Verbindung disproportioniert hatte.

Eine solche katalytische Rolle des Pyridins wäre eventuell denkbar gewesen, da, wie bereits lange bekannt[2], p-Chinon beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf höhere Temperaturen in Gegenwart von Na-Acetat etwas Hydrochinonacetat, zum Großteil allerdings huminähnliche Produkte, liefert. Auch in neuerer Zeit wurde berichtet, daß beim Erhitzen eines substituierten p-Chinons mit Acetanhydrid und Na-Acetat in geringem Ausmaß Reduktion zum Hydrochinonderivat stattfand[3]. In diesen Fällen kann es sich nur um eine Disproportionierungsreaktion handeln.

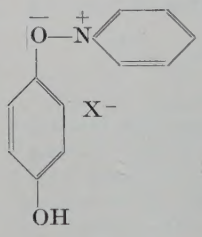
---

[2] *E. Sarauw*, Ann. Chem. **209**, 128 (1881); *K. Buschka*, Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 1327 (1881).

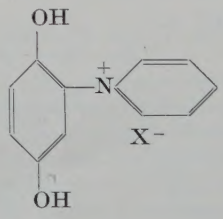
[3] *E. Ziegler, W. Kaufmann* und *N. Kreisel*, Mh. Chem. **83**, 1274 (1952).

Gegen die Annahme einer Disproportionierungsreaktion bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf p-Chinon in Gegenwart von Pyridin sprach vor allem, daß bei Anwendung geringerer als molarer Pyridinmengen immer noch unumgesetztes p-Chinon zurückgewonnen werden konnte; also mußte das Pyridin an der Reaktion teilnehmen und hatte nicht nur katalytischen Einfluß.

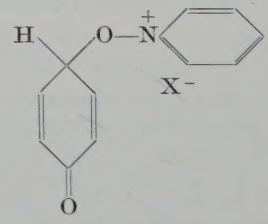
Die leichte Wasserlöslichkeit des dunklen Reaktionsproduktes deutete auf einen salzartigen Charakter des Umsetzungsproduktes hin. Über die Bildung von Hydrochinonpyridiniumsalzen aus p-Chinon und Pyridin, vor allem in Gegenwart von Säuren, wurde wiederholt referiert. Die ursprüngliche Annahme von *Ortoleva* und *di Stefano*[4], daß hierbei Verbindungen des Typus V entstehen, wurde später widerlegt und für die Hydrochinonpyridiniumsalze die Struktur VI bewiesen[5]. Diese Formel wurde auch in anderen Arbeiten als richtig anerkannt[6, 7]. In neuerer Zeit stellte allerdings *Ismail*[8], jedoch ohne Angabe experimenteller Daten, die Formel VII zur Diskussion.



V



VI



VII

Bei der Einwirkung von Pyridin und Essigsäureanhydrid auf p-Chinon war es wahrscheinlich, daß ähnliche Verbindungen entstanden. Es gelang jedoch nicht, aus den öligen, dunklen Reaktionsprodukten definierte salzartige Verbindungen zu isolieren.

Ausgehend von der Überlegung, daß in Pyridiniumverbindungen der aromatische Charakter des Pyridinringes geschwächt ist und daher solche Verbindungen leicht hydrierbar sein sollten, wurde das dunkle Reaktionsprodukt der Umsetzung von Essigsäureanhydrid, Pyridin und p-Chinon in Eisessig gelöst und unter Normaldruck der katalyti-

[4] *G. Ortoleva* und *G. di Stefano*, Gazz. chim. Ital. **31**, II 256 (1901) (vgl. Chem. Zbl. **1901** II, 1156); *G. Ortoleva*, Gazz. chim. Ital. **33**, I 164 (1903) (vgl. Chem. Zbl. **1903** I, 1408).

[5] *E. de Barry Barnett, J. W. Cook* und *E. P. Driscoll*, J. chem. Soc. [London] **123**, I 503 (1923); *E. de Barry Barnett, J. W. Cook* und *W. C. Peck*, J. chem. Soc. [London] **125**, I 1035 (1924).

[6] *O. Diels* und *R. Kassebart*, Ann. Chem. **530**, 51 (1937).

[7] *E. Buchta*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2339 (1937).

[8] *Abdel F. A. Ismail*, Nature [London] **163**, 565 (1949).

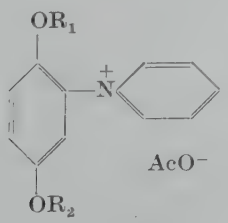
schen Hydrierung mit PtO_2 unterworfen. Es erfolgte eine rasche Wasserstoffaufnahme. Aus der noch dunkel gefärbten Hydrierlösung ließ sich nach Nachacetylierung zur Vermeidung der Oxydation der OH-Gruppen neben etwas Hydrochinondiacetat in ca. 20% Ausbeute (bezogen auf eingesetztes p-Chinon) eine destillierbare kristalline Verbindung der Bruttoformel $C_{15}H_{19}NO_4$ isolieren. Die naheliegende Annahme, daß es sich bei dieser Verbindung um das 2-Piperidino-hydrochinondiacetat VIII handelt, wurde auf folgendem Weg bewiesen:

Das nach *Buchta*[7] hergestellte Hydrochinonpyridiniumacetat IX wurde ebenfalls katalytisch hydriert. Wie erwartet, nahm die Verbindung 4 Mol Wasserstoff auf. Die farblose Hydrierlösung färbte sich an der Luft rasch rot, so daß unter Verzicht auf die Isolierung des 2-Piperidinohydrochinons X, das Rohprodukt mit Acetanhydrid sofort acetyliert wurde. Das in bester Ausbeute erhaltene 2-Piperidinohydrochinondiacetat VIII ergab mit der auf dem vorher beschriebenen Weg erhaltenen Verbindung keine Schmelzpunktsdepression.

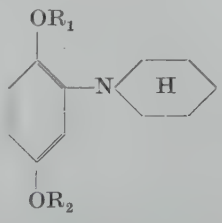
Bei der Verseifung von VIII unter Stickstoff entstand das äußerst luftempfindliche und sich rasch rot färbende 2-Piperidinohydrochinon X.

Die Bildung des 2-Piperidinohydrochinons X aus dem Hydrochinonpyridiniumacetat IX ist gleichzeitig ein neuer und endgültiger Strukturbeweis für die Konstitution der Hydrochinonpyridiniumverbindungen. Damit ist auch die von *Ismail* aufgestellte Strukturformel VII widerlegt.

Solche Piperidinohydrochinonverbindungen wurden bisher noch nicht dargestellt. Es könnte ihnen unter Umständen im Hinblick auf neuere Arbeiten[9] Bedeutung als Cytostatica zukommen.



IX: $R_1 = R_2 = H$
XI: $R_1 = R_2 = COCH_3$



VIII: $R_1 = R_2 = COCH_3$
X: $R_1 = R_2 = H$

Die beschriebenen Hydrierversuche brachten den Beweis, daß bei der Einwirkung von Pyridin auf p-Chinon in Gegenwart von Acetanhydrid, ähnlich wie in Gegenwart von Säure, Hydrochinonpyridiniumverbindungen vom Typus VI gebildet werden. Der Umstand, daß es nicht gelang, aus dem Reaktionsprodukt dieses Salz in kristalliner Form zu gewinnen, findet seine Erklärung darin, daß es auch nicht möglich war, durch Acetylierung

---

[9] *W. Gauss* und *S. Petersen*, Angew. Chem. **69**, 252 (1957).

von reinem IX ein kristallines Acetat zu erhalten, sondern immer nur dunkel gefärbte Öle isoliert wurden. Diese ließen sich, allerdings in nicht allzu guter Ausbeute, zum 2-Piperidinohydrochinondiacetat VIII hydrieren. Damit war aber auch der Beweis für die Anwesenheit des Salzes XI in den nicht kristallisierenden teerigen Ausgangsprodukten erbracht.

Neben der Bildung des Hydrochinonpyridiniumsalzes XI muß aber bei der Einwirkung von Pyridin und Essigsäureanhydrid auf p-Chinon noch eine andere Reaktion stattfinden, da ja auch verhältnismäßig große Mengen an Hydrochinondiacetat gefunden wurden. Es wäre immerhin möglich gewesen, daß das Hydrochinondiacetat seine Entstehung der thermischen Zersetzung des Hydrochinonpyridiniumsalzes XI verdankt.

Tatsächlich wurde auch beim Erhitzen des Hydrochinonpyridiniumsalzes IX, bzw. seines nicht kristallinen Acetylderivates XI auf 200° im Vak. Hydrochinon bzw. Hydrochinondiacetat erhalten, jedoch nur in sehr geringer Menge. Da bei dem Umsatz von Pyridin und Essigsäureanhydrid mit p-Chinon erstens diese hohen Temperaturen nicht erreicht werden, zweitens viel größere Mengen Hydrochinondiacetat entstehen als bei der thermischen Zersetzung von XI und drittens bei der Zersetzung des Reaktionsproduktes viel Hydrochinonmonoacetat isoliert wird, während bei der Hitzebehandlung von XI nicht eine Spur davon nachweisbar war, mußte wohl für die Bildung des Hydrochinondiacetates eine andere Erklärung gesucht werden.

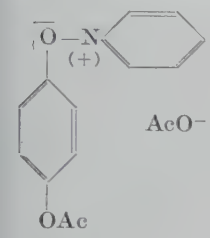
Die Entstehung von Hydrochinonmonoacetat weist darauf hin, daß in dem Reaktionsprodukt zum Teil eine Verbindung vorliegt, in der ein Sauerstoffatom des ursprünglichen p-Chinons nicht acetylierbar ist, das heißt also, mit einem anderen Atom verknüpft sein muß. Es liegt die Vermutung nahe, daß dies nur das Pyridinstickstoffatom sein kann. Der Verbindung käme dann die Formel XII zu. Diese Annahme würde zwanglos die Bildung der verschiedenen Umsetzungsprodukte erklären:

Die instabile O—N-Bindung wird bereits teilweise während der Reaktion aufgespalten. Es entsteht dabei Hydrochinon, das zu seinem Diacetat acetyliert wird, und durch Aufsprengung des Pyridinringes dunkles Harz. Das im Laufe der Reaktion nicht zerstörte Salz XII wird dann bei der thermischen Behandlung zu Harz und Hydrochinonmonoacetat zersetzt. Beim Hydrieren in Eisessig wird die O—N-Bindung hydrierend gespalten, so daß bei der Aufarbeitung nach der Acetylierung wieder Hydrochinondiacetat isoliert werden kann.

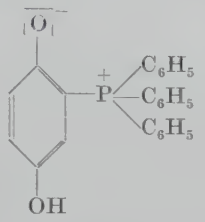
Für diese Hypothese sprachen außer den Versuchsergebnissen noch Umsetzungsprodukte, die bei der Einwirkung von Phosphorverbindungen auf Chinone erhalten worden waren[10].

[10] *A. Schönberg* und *R. Michaelis*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1080 (1936); *L. Horner* und *K. Klüpfel*, Ann. Chem. **591**, 69 (1955); *F. Ramirez* und *S. Dershowitz*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5614 (1956).

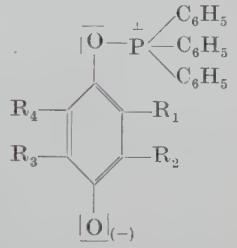
Triphenylphosphin lagert sich je nach Art des Chinons entweder an das O- oder C-Atom an, so daß Verbindungen der allgemeinen Formeln XIII und XIV entstehen. Wegen ihrer größeren Beständigkeit lassen sich diese Verbindungen kristallin fassen und charakterisieren, so daß an ihrer Konstitution kein Zweifel besteht.



XII



XIII



XIV

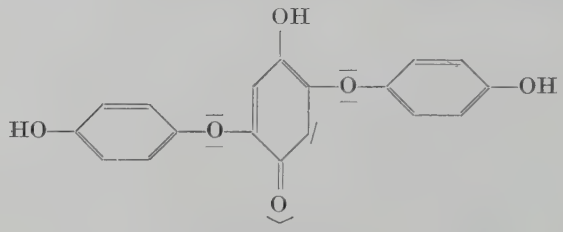
Da es nicht gelang, die postulierte Verbindung XII in Substanz zu isolieren, wurde versucht, in einem ähnlich gebauten Molekül die O—N-Bindung nachzuweisen. *Diels* und *Preiß*[11] erhielten bei mehrtägiger Einwirkung von Pyridin auf p-Chinon eine Verbindung, der sie in Analogie zu den aus p-Chinon und Pyridin in Gegenwart von Säuren darstellbaren Hydrochinonpyridiniumsalzen VI die betainartige Struktur XV zuteilten. Diese Verbindung erwies sich als sehr unbeständig und spaltete schon beim Erhitzen in Lösungsmitteln Pyridin ab, wobei sich das „trimere Chinon" XVI bildete. Wenn tatsächlich eine Verbindung der Konstitution XV vorlag, so war nicht einzusehen, warum sie um so viel instabiler sein sollte als das gleich gebaute Pyridiniumsalz VI.

Die Abspaltung des Pyridins aus XV ist nur mit dem bindenden Elektronenpaar denkbar. Die Stabilisierung des entstandenen Zwitterions XVII wäre nur unter Ablösung eines Hydridions vom Sauerstoffatom und Wanderung zum positiv geladenen Kohlenstoffatom oder unter der Annahme eines intermediär entstandenen Carbens XVIII möglich. Die Hypothese einer Hydridionwanderung erscheint äußerst unwahrscheinlich, da der Sauerstoff in einer O—H-Bindung das bindende Elektronenpaar als negativerer Partner sicher mehr anzieht als der Wasserstoff. Auch ein Carben kann als Zwischenstufe nicht gebildet werden, da ein solches Anlaß zu den verschiedensten Umlagerungsreaktionen geben sollte, es entsteht aber fast quantitativ das „trimere Chinon".

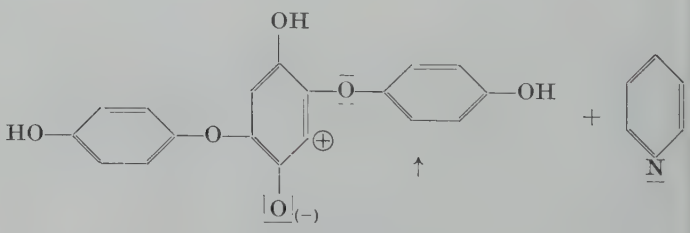
Die Formel XV erklärt also die Eigenschaften der *Diels*schen Verbindung nicht. Es ist eher anzunehmen, daß in ihr eine O—N-Bindung vorliegt, so daß ihr die Strukturformel XIX gerecht werden könnte. Der Beweis, daß die *Diels*sche Verbindung nicht der Formel XV entspricht, ließ sich durch Hydrierung erbringen:

[11] *O. Diels* und *H. Preiß*, Ann. Chem. **543**, 94 (1940).

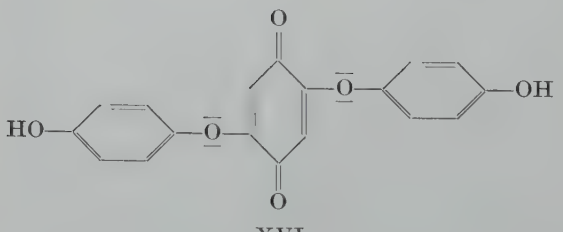
Während eine Verbindung der Formel XV in Analogie zum Hydrochinonpyridiniumacetat IX bei der Hydrierung unter Aufnahme von 4 Mol H_2 ein 2-Piperidinohydrochinonderivat liefern sollte, wurde tatsächlich nur ein Mol Wasserstoff aufgenommen und es entstand Pyridin und das Hydrochinonderivat XX. Der *Diels*schen Verbindung konnte also nicht



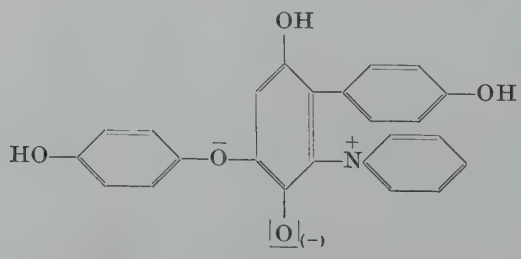
XVIII



XVII



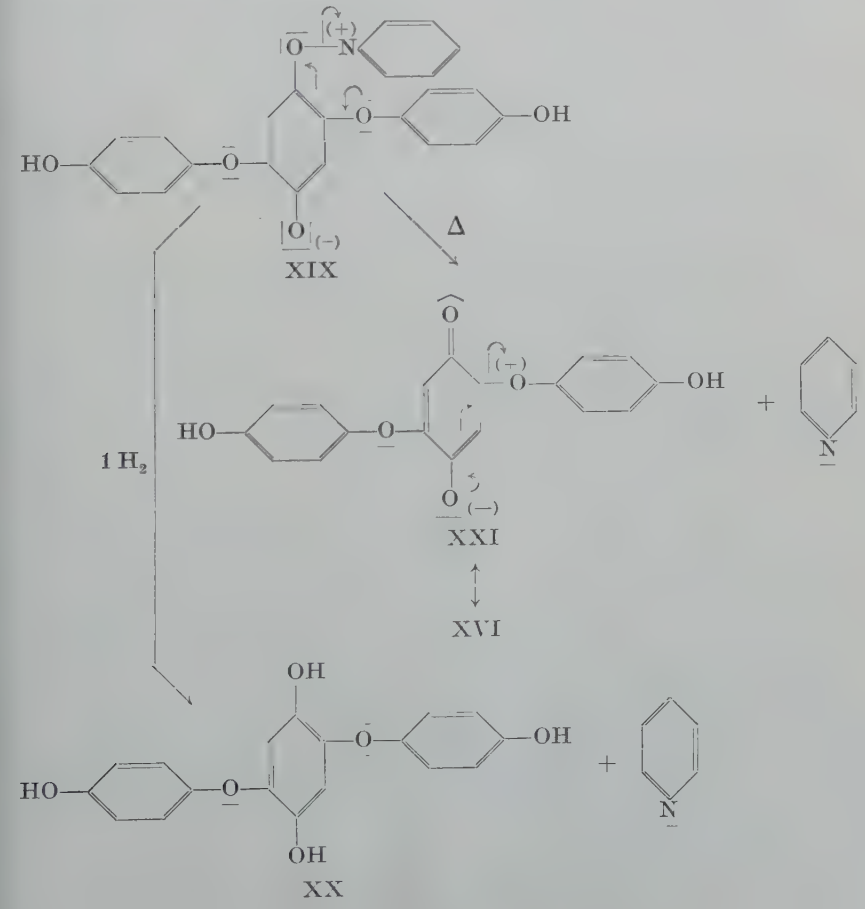
XVI



XV

die Strukturformel XV zukommen. Das Ergebnis der Hydrierung steht aber im Einklang mit der Formel XIX, in der eine O—N-Bindung vorliegt, die hydrierend in Pyridin und Hydrochinonderivat XX zerlegt werden kann.

Die besonders leichte Spaltung der Verbindung XIX im Vergleich zu XII läßt sich mit der Donorwirkung der beiden Äthersauerstoffatome an den C-Atomen 2 und 5 erklären, wodurch die Abspaltung des Pyridinkerns erleichtert wird. Das Zwitterion XXI stellt nichts anderes dar als eine besonders energiereiche Grenzstruktur des „trimeren Chinons" XVI. Durch Elektronenverschiebung geht die Zwitterionformel XXI in XVI über. Eine derartige Donorwirkung ist bei XII nicht möglich. Bei der thermischen Zersetzung dieser Verbindung erfolgt die Spaltung der O—N-Bindung unter Sprengung des Pyridinkerns und es wird Hydrochinonmonoacetat erhalten.



Eine ähnliche Struktur wie die Verbindung XIX dürfte auch die von *Diels*[11] durch Umsatz von α-Picolin mit p-Chinon erhaltene Verbindung haben. Möglicherweise sind auch die „chinhydronartigen Verbindungen", die *Horner* bei der Einwirkung von Tertiärbasen auf Tetrachlor-o-chinon erhielt, ähnlich gebaut[12].

Zusammenfassend läßt sich nach den Versuchsergebnissen folgendes sagen: Während bei der Einwirkung von Pyridin auf p-Chinon in Gegenwart von Säure ausschließlich Hydrochinonpyridiniumsalze der Struktur VI gebildet werden, entstehen bei Abwesenheit von Säure Verbindungen, für die mit größter Wahrscheinlichkeit eine Anlagerung des Pyridins an ein O-Atom angenommen werden muß. Bei Gegenwart von Acetanhydrid bilden sich die Pyridiniumsalze der Struktur I und II. Das Mengenverhältnis der beiden Salze ist abhängig von den Reaktionsbedingungen. Wie mehrere Versuche zeigten, entsteht beim Umsatz von p-Chinon mit Pyridin und Essigsäureanhydrid in stöchiometrischem Verhältnis ohne Zusatz eines Lösungsmittels zum Großteil Hydrochinonmono- und -diacetat, neben wenig Salz vom Typus I, dessen Anwesenheit durch Hydrieren zum 2-Piperidinohydrochinon nachweisbar ist. Arbeitet man jedoch, um die stürmische Reaktion zu mäßigen, in absol. äther. Lösung oder mit überschüssigem Pyridin und Acetanhydrid, so wird nur wenig Hydrochinondiacetat erhalten und es entsteht in überwiegender Menge das Salz der Konstitution I.

Über die Einwirkung von Pyridin auf andere Chinone, sowie über die Verwendung anderer Tertiärbasen soll an anderer Stelle berichtet werden.

Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* danke ich für sein förderndes Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte.

Die Analysen wurden im Mikrolabor (Doz. Dr. *G. Kainz*) des Analytischen Institutes der Universität Wien ausgeführt.

Experimenteller Teil

Einwirkung von Pyridin auf p-Chinon in Gegenwart von Acetanhydrid

1. *Umsatz von p-Chinon mit überschüssigem Pyridin und Acetanhydrid.*

Eine Mischung von 5 ml Pyridin und 5 ml Essigsäureanhydrid wurde bei einer Temp. von 50° mit 2 g p-Chinon versetzt. Es trat zunächst keine sichtbare Reaktion ein, das Chinon löste sich mit gelber Farbe. Nach etwa 10 Min. begann sich die Lösung braun zu färben und plötzlich setzte unter Farbvertiefung und starkem Temperaturanstieg (bis auf 120°) eine heftige Reaktion ein, die durch äußere Kühlung etwas gemäßigt wurde. Nach 5 Min. wurde aus dem nun tief schwarz gefärbten Reaktionsprodukt das überschüssige Pyridin und Acetanhydrid bei 10 Torr abdestilliert. Eine Probe des zähen Rückstandes löste sich zunächst völlig in Wasser, nach längerem Stehen setzte sich jedoch schwarzes Harz ab.

[12] *L. Horner* und *W. Spietschka*, Ann. Chem. **591**, 1 (1955).

Der teerige Rückstand wurde mit Äther gut extrahiert. Aus der roten Ätherlösung kristallisierte beim Einengen Hydrochinondiacetat, das durch Sublimation gereinigt wurde. Schmp. 122°; Mischprobe. Ausb.: 0,9 g (25% d. Th.).

Aufarbeitung des ätherunlöslichen Rückstandes: a) durch Destillation: Der nach der Ätherextraktion erhaltene, in Methanol leicht lösliche Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation bei 0,5 Torr unterworfen. Zwischen 100—120° sublimierten zunächst 0,2 g (5% d. Th.) Hydrochinondiacetat ab. Beim weiteren Erhitzen begann sich die Substanz ab 180° unter Nebelbildung zu zersetzen und gleichzeitig destillierte ein leicht bewegliches Öl (0,7 g), das bei der Redestillation bei 0,5 Torr zwischen 80—90° überging. Da es nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurden 0,6 g dieses Öls in benzol. Lösung an Al_2O_3 chromatographiert. Die ersten Anteile des Durchlaufchromatogramms enthielten 0,1 g (2% d. Th.) Hydrochinondiacetat. Die darauffolgenden Anteile, 0,1 g Substanz enthaltend, konnten nicht zur Kristallisation gebracht werden. Aus den Endfraktionen ließen sich 0,3 g (11,5% d. Th.) einer bei 62—63° schmelzenden Verbindung isolieren, die sich als Hydrochinonmonoacetat erwies[13]. Ihre Identität wurde durch Acetylierung zum Hydrochinondiacetat bestätigt.

b) durch Hydrierung: 2 g p-Chinon wurden wie im Vorversuch mit Pyridin und Essigsäureanhydrid umgesetzt. Der nach der Ätherextraktion des Hydrochinon-diacetates erhaltene Rückstand wurde nun aber in Eisessig gelöst und diese dunkle Lösung zu 0,2 g aushydriertem PtO_2-Katalysator zugefügt. Unter kräftigem Schütteln wurde hydriert. Innerhalb von 2 Stdn. wurden 520 ml H_2 aufgenommen (das würde unter der Annahme, daß das in der Hydrierlösung enthaltene Hydrochinonpyridiniumsalz der Struktur XI unter Aufnahme von 4 Mol H_2 in das 2-Piperidinhydrochinondiacetat VIII übergeführt wird, etwa einem Gehalt an XI von 25—30% entsprechen). Beim Abfiltrieren färbte sich die Hydrierlösung rot. Offenbar fand unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs eine Oxydation statt. Es wurde daher Acetanhydrid zugefügt, 20 Min. am Wasserbad erhitzt, Eisessig + Essigsäureanhydrid im Vakuum abdestilliert und mit Äther extrahiert. Als Rückstand verblieb etwas dunkel gefärbtes Harz. Das Ätherextrakt, ein zähes, dunkles Öl, wurde einer Kugelrohrdestillation bei 0,5 Torr unterworfen. Nach einem Vorlauf, 0,5 g (12% d. Th.), der aus Hydrochinondiacetat bestand, destillierte zwischen 170° und 180° ein helles Öl. Dieses ließ sich mit Äther/Petroläther zu weißen Kristallen von 2-Piperidinohydrochinondiacetat (VIII), Schmp. 69—72°, anreiben. Ausb.: 1,1 g (21% d. Th.).

Zur Analyse wurde aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 73°. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

$C_{15}H_{19}NO_4$ (277,3). Ber. C 64,96, H 6,91, N 5,05.
Gef. C 64,92, H 6,85, N 5,22.

Beim Versetzen einer methanol. Lösung von VIII mit einer alkohol. Lösung von Pikrinsäure wurde ein bei 151—152° (u. Zers.) schmelzendes Pikrat erhalten, das zur Analyse aus Methanol umkristallisiert wurde.

$C_{15}H_{19}NO_4 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (506,04). Ber. N 11,06. Gef. N 11,22.

---

[13] *H. S. Olcott*, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 392 (1937).

2. *Umsatz von p-Chinon mit überschüssigem Acetanhydrid in Gegenwart von katalytischen Mengen an Pyridin.*

2,2 g p-Chinon, 5 ml Acetanhydrid und 1 Tropfen Pyridin wurden unter Rückfluß 3 Stdn. erhitzt. Es setzte keine wahrnehmbare Reaktion ein, jedoch hatte sich die Lösung nach der angegebenen Zeit dunkel gefärbt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen. Dann wurde das noch vorhandene p-Chinon mit Wasserdampf abgetrieben (1,6 g = 71% d. Th.). Die dunkle wäßrige Lösung wurde nach der Entfernung des p-Chinons ausgeäthert. Aus der äther. Lösung konnten nur Spuren von Hydrochinondiacetat, das durch Mischschmelzpunktsprobe identifiziert wurde, erhalten werden. Allerdings ist das Hydrochinondiacetat auch etwas wasserdampfflüchtig, so daß bei der Wasserdampfdestillation geringe Mengen von Hydrochinondiacetat gemeinsam mit dem p-Chinon entfernt werden konnten. Die hohe Ausbeute an p-Chinon zeigt jedoch, daß im wesentlichen kein Umsatz erfolgte.

3. *Umsatz von p-Chinon mit überschüssigem Acetanhydrid und Pyridin in äther. Lösung.*

In eine siedende Lösung von 50 ml absol. Äther, 5 ml absol. Pyridin und 5 ml Acetanhydrid wurden im Verlaufe von 10 Min. 2,5 g p-Chinon eingetragen. Es setzte keine Reaktion ein. Daher wurde die Lösung bis auf 30 ml eingeengt. Die nun unter Dunkelfärbung beginnende exotherme Reaktion wurde durch Zufluß von frischem Äther so gemäßigt, daß die Temperatur 45° nicht überschritt. Es schied sich ein braun gefärbter amorpher Körper ab. Das überschüssige Pyridin und Acetanhydrid wurde nach 20 Min. gemeinsam mit dem noch vorhandenen Äther bei 10 Torr abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Aus der Ätherlösung wurden 0,6 g (13% d. Th.) Hydrochinondiacetat erhalten. Der ätherunlösliche Anteil wurde in Eisessig gelöst und mit PtO_2 als Katalysator hydriert. Nach einer Aufnahme von 1020 ml Wasserstoff [bei Annahme eines quantitativen Umsatzes des p-Chinons zu XI wäre eine H_2-Aufnahme von 2200 ml (4 Mol) zu erwarten gewesen] blieb die Hydrierung stehen. Nach der unter 1 b) beschriebenen Aufarbeitung der Hydrierlösung wurden 0,2 g (4% d. Th.) Hydrochinondiacetat und 3,1 g (49% d. Th.) VIII erhalten.

4. *Umsatz von p-Chinon mit Pyridin und Acetanhydrid in stöchiometrischen Verhältnissen.*

In eine Lösung von 1,6 g (20 mMol) Pyridin und 4,08 g Acetanhydrid (40 mMol) wurden bei einer Temperatur von 50° anteilweise 2,16 g (20 mMol) p-Chinon eingetragen. Die Reaktion setzte sofort sehr heftig ein. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde wie bereits unter Punkt 1. beschrieben vorgenommen. Durch Ätherextraktion ließen sich 1,5 g (39% d. Th.) Hydrochinondiacetat isolieren. Nun wurde der Ansatz in zwei gleiche Teile geteilt. Bei der thermischen Zersetzung der einen Hälfte des Ansatzes nach 1 a) entstand nur wenig (0,12 g = 8% d. Th.) Hydrochinonmonoacetat. Auch bei der hydrierenden Aufarbeitung der zweiten Hälfte des Ansatzes nach 1 b) wurden nur 0,35 g (12% d. Th.) VIII erhalten.

Auch bei Ansätzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Pyridin konnte die Ausbeute an Hydrochinondiacetat auf Kosten des Hydrochinonmonoacetates gesteigert werden, wenn im Anschluß an die exotherme Reaktion noch längere Zeit am siedenden Wasserbad erhitzt wurde.

Darstellung des 2-Piperidinohydrochinondiacetates VIII: 3,49 g Hydrochinonpyridiniumacetat[7] IX wurden, in 30 ml Eisessig gelöst, zu 0,2 g aus-

hydriertem PtO_2-Katalysator in 10 ml Eisessig zugefügt. Unter Schütteln erfolgte eine rasche Wasserstoffaufnahme von 1253 ml H_2 (berechnet für 4 Mol unter den herrschenden Bedingungen 1273 ml). Da sich die klare und farblose Hydrierlösung beim Abfiltrieren des Katalysators rötete, wurde, um eine Oxydation des Reaktionsproduktes zu vermeiden, unter einer Stickstoffatmosphäre filtriert und sofort zur Acetylierung der empfindlichen Hydroxylgruppen Essigsäureanhydrid zugesetzt. Das leicht rot gefärbte Filtrat wurde 20 Min. am Wasserbad erwärmt und dann das überschüssige Acetanhydrid und die Essigsäure bei 10 Torr abdestilliert. Der ölige dunkle Rückstand wurde mit Äther in ein Kugelrohr gespült und destilliert. Das zwischen 170 und 180° bei 0,5 Torr übergehende farblose Öl wurde mit Petroläther angerieben. Ausb.: 3,4 g (87% d. Th.), Schmp. nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther 73°, keine Depression mit der nach 1 b) dargestellten Verbindung VIII.

Verseifung des 2-Piperidinohydrochinondiacetates VIII zum 2-Piperidinohydrochinon X: 1 g VIII wurde in 20 ml 2 n HCl gelöst und 2 Stdn. in Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde — immer noch unter Stickstoff — zur farblosen Verseifungslösung 5proz. wäßrige Bicarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaktion zugefügt und unter N_2 ausgeäthert. Beim Abblasen des Äthers mit N_2 schieden sich farblose Kristalle (0,42 g = 60% d. Th.) ab, die zur Analyse unter N_2 umkristallisiert wurden. Schmp. 138—139°. Die Verbindung ist nur im festen Zustand haltbar, bei längerem Stehen an der Luft oder in Lösung, besonders in Gegenwart von Spuren von Alkali, verfärbt sie sich sofort rot.

$C_{11}H_{15}NO_2$ (193,2). Ber. C 68,37, H 7,82.
Gef. C 68,59, H 7,95.

Thermische Zersetzung des Hydrochinonpyridiniumacetates IX: 1 g IX wurde in einem Kugelrohr bei 0,5 Torr langsam erhitzt. Das gelbe Salz färbte sich dunkel. Ab 190° machten sich Zersetzungserscheinungen bemerkbar und weiße Kristalle sublimierten ab. Ausb. 0,04 g (10% d. Th.), Schmp. 170°, keine Depression bei der Mischschmelzpunktsprobe mit Hydrochinon.

Acetylierung und anschließende thermische Zersetzung des Hydrochinonpyridiniumacetates IX: 1 g IX wurde mit 20 ml Essigsäureanhydrid übergossen und am Wasserbad 20 Min. erwärmt. Das Salz ging nur langsam unter Dunkelfärbung in Lösung. Nach Entfernung des überschüssigen Acetanhydrids im Vak. gelang es nicht, den teerigen Rückstand zur Kristallisation zu bringen. Der von Acetanhydrid befreite Rückstand wurde daher in ein Kugelrohr gespült und bei 0,5 Torr auf 180° erhitzt. Es sublimierten weiße Kristalle, 0,2 g (11% d. Th.), die durch Mischschmelzpunktsprobe als Hydrochinondiacetat identifiziert wurden. Hydrochinonmonoacetat bildete sich nicht.

Hydrierung des Acetylhydrochinonpyridiniumacetates XI zu VIII: Der aus 1 g Hydrochinonpyridiniumacetat IX durch Acetylierung mit Acetanhydrid erhaltene Rückstand wurde in Eisessig gelöst und mit PtO_2 als Katalysator hydriert. Es wurde nur ungefähr die Hälfte der berechneten H_2-Menge aufgenommen (240 ml, berechnet für 4 Mol 420 ml). Bei der Aufarbeitung der Hydrierlösung (vgl. 1 b) wurden 0,6 g (53% d. Th.) VIII erhalten.

Katalytische Hydrierung der Dielsschen Verbindung: 0,9 g der durch Umsatz von p-Chinon mit Pyridin nach *Diels*[11] hergestellten Verbindung wurden in der Kälte in 20 ml Eisessig suspendiert und dann zu 0,2 g aushydriertem

PtO_2-Katalysator in 10 ml Eisessig zugefügt. Unter kräftigem Schütteln nahm die Hydrierlösung innerhalb von 10 Min. 47 ml H_2 auf (ber. für 1 Mol unter den herrschenden Bedingungen: 55 ml). Danach erfolgte keine weitere Wasserstoffaufnahme. Es wurde vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat in zwei gleiche Hälften geteilt.

Zur Isolierung des Pyridins wurde die eine Hälfte des Katalysatorfiltrates mit 20proz. NaOH stark alkalisch gemacht und dann mit Äther über Nacht extrahiert. Nach Entfernung des Äthers wurde der nach Pyridin riechende Rückstand mit gesättigter alkohol. Pikrinsäurelösung versetzt. Beim Kratzen schied sich das Pikrat kristallin ab. Ausb.: 0,18 g (54% d. Th.). Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol lag der Schmp. bei 165—166°. Keine Depression bei der Mischschmelzpunktsprobe mit dem Pikrat des Pyridins.

Die zweite Hälfte des Katalysatorfiltrates wurde zur Trockene eingeengt und mit Äther angerieben. Die erhaltenen Kristalle (XX) wurden aus Methanol umkristallisiert und zeigten den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 227—230°[6]. Ausb.: 0,25 g (70% d. Th.).

Kryoskopische Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von Nichtelektrolytmischungen*

Von

R. J. Munn** und **F. Kohler**

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Februar 1960)

Es wurde eine Methode entwickelt, welche die Aufnahme von Schmelzkurven von binären Nichtelektrolytmischungen mit einer Genauigkeit von 0,001° (und dementsprechend von etwa 0,00001 im Molenbruch) gestattet. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte an Hand von Erwärmungskurven, die bei konstanter Wärmezufuhr mit einem Thermistor aufgenommen wurden.

Die Methode wurde auf die Systeme 1,2,4-Trichlorbenzol-(1)-n-Hexan und Anilin-(1)-Cyclohexan angewendet und sollte hier der Überprüfung und Ergänzung der Daten dienen, die früher aus Dampfdruckmessungen[1] und Messungen der Löslichkeitskurve[2] abgeleitet wurden. Die Übereinstimmung mit den früheren Resultaten ist bei dem System Trichlorbenzol—Hexan ausgezeichnet, bei dem System Anilin—Cyclohexan annehmbar. Die nun genauer zu bestimmenden $\ln f_1/x_2^2$-Kurven (f_i Aktivitätskoeffizient, x_i Molenbruch der Komponente i) zeigen bei dem Übergang von verdünnter zu konzentrierterer Lösung eine

* Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung der Chemischen Gesellschaft der Deutschen Demokratischen Republik in Halle (Saale) 24.—26. Juni 1959.

** Derzeit Department of Physical and Inorganic Chemistry, The University, Bristol 8. England.

[1] *A. Neckel* und *F. Kohler*, Mh. Chem. **87**, 176 (1956); *F. Kohler* und *A. Neckel*, ibid., 199; *L. Ebert, H. Tschamler, O. Fischer* und *F. Kohler*, ibid. **81**, 551 (1950); *L. Ebert, H. Tschamler* und *F. Kohler*, ibid. **82**, 63 (1951); *H. Röck* und *L. Sieg*, Z. physik. Chem., N. F. **3**, 355 (1955); *H. Röck* und *G. Schneider*, ibid. **8**, 154 (1956).

[2] *F. Kohler*, Mh. Chem. **88**, 388 (1957).

plötzliche Änderung, als ob mit Erhöhung der Konzentration der Komponente 2 eine plötzliche Änderung der molekularen Struktur der Lösung einherginge. Dieser Befund steht zwar mit früheren Beobachtungen[1, 2] in qualitativer Übereinstimmung, konnte aber bisher nicht so scharf formuliert werden.

I. Einleitung

Bis jetzt wurden Aktivitätskoeffizienten in Mischungen von Nichtelektrolyten fast ausschließlich aus Dampfdruckmessungen abgeleitet[3]. Die so gewonnenen Werte werden aber im Randbereich des Konzentrationsintervalls rasch ungenauer, so daß eine genaue Festlegung des Konzentrationsverlaufs der Aktivitätskoeffizienten im Bereich $0{,}90 < x < 1$ sehr schwierig ist und selten versucht wurde. Da wir in früheren Arbeiten gefunden hatten[4], daß der Konzentrationsverlauf der Aktivitätskoeffizienten in diesem Bereich von der theoretischen Erwartung abweicht, sind wir nun bestrebt, den Konzentrationsverlauf mit verschiedenen Methoden zu bestimmen, wie das bei Elektrolytlösungen schon lange geübt wurde.

Eine kryoskopische Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten ist zwar bei Nichtelektrolytmischungen schwieriger als bei Elektrolytlösungen, weil (1) das Lösungsmittel nicht so leicht rein, gut kristallisierbar und in beliebiger Menge zur Verfügung steht wie Wasser, (2) die Aktivitätskoeffizienten bei Nichtelektrolytmischungen zahlenmäßig viel kleiner sind und (3) die Konzentration der Lösung — in Gegenwart von fester Phase — nicht gleichzeitig mit deren Temperatur bestimmt werden kann, wie bei Elektrolytlösungen etwa durch Leitfähigkeitsmessungen.

Um die Methode auch bei schlecht kristallisierbaren Lösungsmitteln anwenden zu können, legten wir uns auf die Aufnahme von Erwärmungskurven fest. Besonderes Gewicht sollte auf die tatsächliche Herstellung des Gleichgewichtes zwischen fester und flüssiger Phase gelegt werden: Gute Rührung, Bildung kleiner Kriställchen, und langsame, genau regelbare Wärmezufuhr erschien wesentlich. Die Temperaturmessung sollte so genau sein, daß sie keine zusätzlichen Fehler verursacht, und über einen weiten Temperaturbereich möglich sein. Daher kamen praktisch nur Widerstandsthermometer oder Thermistor in Frage. Wir wählten letzteren.

---

[3] Zu den Ausnahmen zählen z. B. die Arbeiten von *G. Scatchard* und *M. A. Benedict*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 837 (1936) — vgl. dazu auch *F. Kohler*, Mh. Chem. **88**, 408 (1957) — und von *A. E. Korvezee*, *P. M. Heertjes*, *W. J. Hessels* und *K. M. Knip*, Chemisch Weekblad **42**, 363 (1946) sowie von *A. Giacalone*, Gazzetta chim. Ital. **72**, 378 und 429 (1942), und neuerdings von *L. Jannelli* und *P. G. Orsini*, Gazzetta chim. Ital. **89**, 1473 und 1488 (1959).

[4] Vgl. die in den ersten beiden Anmerkungen zitierten Arbeiten sowie *A. Neckel* und *H. Volk*, Mh. Chem. **88**, 925 (1957).

II. Experimentelle Methodik

Die verwendete Apparatur besteht im wesentlichen aus einem Dewar-Gefäß (Abb. 1), das allseits von einem Vakuummantel umgeben ist. Auch der Schliffstopfen ist evakuierbar. Das Vakuum wird von einer ständig arbeitenden Öldiffusionspumpe erzeugt, nach Prüfung mit einer Entladungsröhre ist es zweifellos besser als 10^{-4} Torr. Fallweise wird zur besseren Wärmeleitung — z. B. zum Ausfällen der Kristalle — trockene Luft in den Vakuummantel eingelassen.

Die Innenwand des Dewars ist am Grunde eingedellt. Auf der Delle sitzt eine Metallkappe (rostfreier Stahl), auf welcher der Magnetrührer (Weicheisen, vernickelt und verchromt) gelagert ist. Der Rührer wird durch einen starken Permanentmagneten betätigt, der in einem Gehäuse um den Dewar rotiert. Der Schliffstopfen besitzt zwei Durchführungen: Ein Röhrchen zum Einfüllen der zu messenden Lösung und ein Rohr zur Einführung des Thermistors. Bei dem Einfüllen der Lösung muß das Rohr zur Einführung des Thermistors ein wenig angehoben werden, damit der Druck sich ausgleichen kann. Die Lösung steht etwa bis zum angedeuteten Niveau im Meßgefäß, entsprechend einem Volumen von 16 ccm.

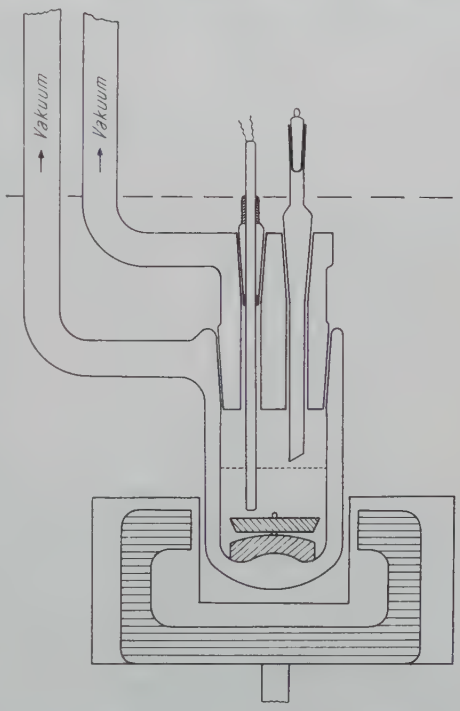


Abb. 1. Querschnitt durch das Meßgefäß

Das gesamte Meßgefäß bis unter den Stopfen befindet sich in einem Thermostaten, der bei der Aufnahme der Erwärmungskurven um einen konstanten Betrag (0,5° bis 6,0°) über der Innentemperatur des Dewars gehalten wird, so daß eine konstante Wärmezufuhr gewährleistet ist. Die zu messende Lösung wird in einem Spezialwägeglas[5] hergestellt und durch das Einfüllröhrchen in das Meßgefäß gedrückt. Der Thermistor ist ein Miniatur-NTC-Widerstand von Philips mit einem Widerstand von 1500 Ohm bei 25° C, der gleich in einem Weichglasrohr eingeschmolzen geliefert wird. Das Glasrohr wurde, wie angedeutet, in den Schliffstutzen eingekittet. Der Kitt wurde durch eine Schicht Silberamalgam vor einer allfälligen Einwirkung der Dämpfe der Lösung geschützt.

[5] *F. Kohler* und *E. Rott*, Mh. Chem. **85**, 703 (1954). Damit die dort erwähnten Dampfraumkorrekturen sicher angebracht werden können, ist es notwendig, die Sättigung des Dampfraumes abzuwarten, was etwa 1 Stde. nach Einfüllen der flüchtigen Komponente gegeben ist.

Der Widerstand des Thermistors wird in einer Brückenschaltung gemessen (Abb. 2). Vorschaltwiderstand und Mikroamperemeter gestatten, die Stromstärke auf 0,6 ± 0,001 mA konstant zu halten; dies ist wichtig, da die *Joule*sche Wärme von der kleinen Thermistorperle nur langsam abfließt und diese daher selbst bei so geringen Stromstärken gegenüber der Umgebung um wenige Zehntel Grad überhitzt ist. Die verwendeten Widerstände sind Präzisionswiderstände der Fa. Norma, das Nullpunktsgalvanometer ein *Zernike*-Galvanometer (Fa. Kipp & Zonen). Eine Änderung des Abgleichwiderstandes um 0,1 Ohm verursacht (bei etwa 17° C entsprechend einem Widerstand des Thermistors von nicht ganz 2000 Ohm) einen Ausschlag des Lichtzeigers um 2 cm.

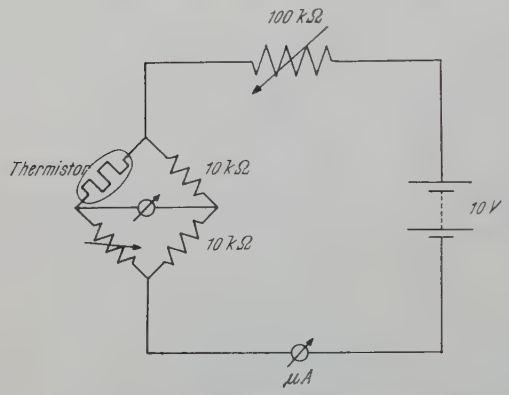


Abb. 2. Verwendete Brückenschaltung

Der Thermistor wird Tag und Nacht unter Strom gehalten. Wenn nicht gemessen wird, steht er frei im Raum, so daß die Wärme abfließen kann. Diese Vorsichtsmaßregel erwies sich als notwendig, um ständig reproduzierbare Widerstandswerte zu erhalten. Nach Abschalten und Wiedereinschalten des Stromes braucht der Thermistor Stunden, um auf seine früheren Widerstandswerte zu kommen. Hingegen beobachteten wir bei Einhaltung eines konstanten Stromflusses denselben Widerstandswert für den Schmelzpunkt von Reinstoffen noch nach Monaten. Eine zweite Vorsichtsmaßregel — die wohl hauptsächlich zur Verhinderung von Thermospannungen diente — war, daß die gesamte Apparatur in einem Raum weitgehend konstanter Temperatur untergebracht war.

Die Eichung des Thermistors erfolgte mittels eines geeichten, in 1/100° geteilten Beckmannthermometers. Zwei aufeinanderfolgende Einstellungen des Beckmannthermometers wurden mit Hilfe des Kriteriums vorgenommen, daß gleichen Widerstandswerten gleiche Temperaturen entsprechen. Als Fixpunkt diente schmelzendes Eis. Bei + 20° C verglichen wir die so errechnete Temperatur (entsprechend einem fünfmaligen Umstellen des Beckmannthermometers) mit der Anzeige eines Höppler-Thermometers (Hg-Thermometer von + 19° C bis + 21° C, in 1/100° geteilt), das uns aus früheren Versuchen als auf ± 1/1000° C genau bekannt war. Die Diskrepanz betrug 0,003° C. Zur Umrechnung von Widerstand des Thermistors auf Temperatur wurde aus der Eichung eine Näherungsformel der Art

$$1/T = A \log R + B\,(C - R)^2 + D$$

abgeleitet und die kleinen Abweichungen von dieser Näherungsformel (die weniger als 0,01° entsprachen) graphisch festgehalten.

Zur Extrapolation der Erwärmungskurven auf den Schmelzpunkt der zu messenden Lösung trugen wir Widerstand gegen Zeit auf (Abb. 3). Es sollte eigentlich $1/T$ gegen Zeit[6] und daher ln R gegen Zeit linear ver-

[6] Vgl. z. B. *H. Kienitz* in *Houben-Weyl*, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, herausgegeben von *E. Müller*, Band II (Analytische Methoden) S. 803ff. Stuttgart 1953.

laufen, aber innerhalb des kleinen Intervalls in den Werten von R, das bei der Aufnahme einer Erwärmungskurve durchlaufen wurde, erwies sich der Auftrag von R gegen Zeit als völlig linear. Manchmal weichen Punkte bis zu 0,1 Ohm von der Geraden ab; es handelt sich vermutlich darum, daß zuweilen nicht genügend Kriställchen in der unmittelbaren

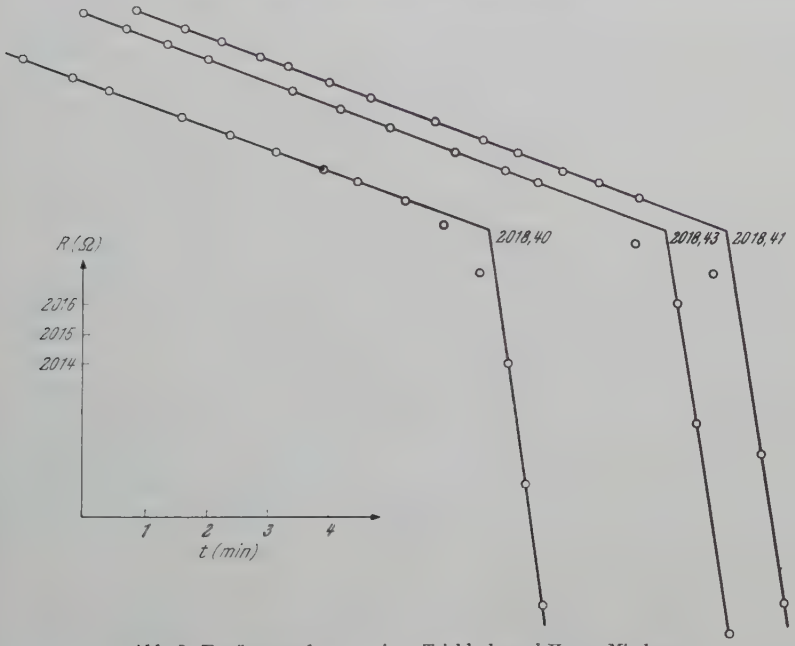


Abb. 3. Erwärmungskurven einer Trichlorbenzol-Hexan-Mischung

Umgebung des Thermistors sind, so daß eine geringfügige Überhitzung als Folge der ungenügenden Gleichgewichtseinstellung eintritt; aus diesem Gesichtspunkt heraus wurden immer die Punkte zur Geraden verbunden, die höheren Widerständen (tieferen Temperaturen) entsprachen. Bei der Aufnahme der Erwärmungskurve eines Reinstoffes muß man besonders darauf achten, die Kristallisation so zu leiten, daß nicht zu große Kriställchen entstehen, damit die eben geschilderten Abweichungen von der Gleichgewichtseinstellung nicht mehr ins Gewicht fallen; ferner soll bei Reinstoffen die Temperatur des Thermostaten nur wenig über der Innentemperatur des Dewars liegen, damit das Aufschmelzen langsam erfolgt. Die bei der Aufnahme verschiedener Erwärmungskurven derselben Lösung für den Schmelzpunkt extrapolierten Widerstandswerte lagen meist innerhalb eines Intervalls von 0,05, immer jedoch innerhalb 0,1 Ohm.

Um sicher zu sein, daß wir die Extrapolation auf den Schmelzpunkt der zu messenden Lösung in dem Widerstand-Zeit-Diagramm korrekt vornahmen,

berechneten wir die Steigungen der Geraden, ausgedrückt in Temperaturzunahme pro Zeit. Es sollte ja nach dem Aufschmelzen der Kristalle gelten:

$$\frac{\text{Temperaturzunahme}}{\text{Zeit}} = \frac{\text{einfließende Wärmemenge}}{\text{Zeit}} \cdot \frac{1}{\text{Wasserwert}}$$

Der Wasserwert des Gefäßes setzt sich dabei zusammen aus der spezifischen Wärme der Lösung (ca. 6,5 cal/Grad für Trichlorbenzol-reiche Lösungen), der spezifischen Wärme von Metallkappe und Rührer (4,0 cal/Grad) und schließlich der spezifischen Wärme der mit der Lösung in Kontakt stehenden Glasteile. Vor dem Aufschmelzen der Kristalle ist jedoch zu dem Wasserwert das Produkt aus Schmelzwärme und der Zahl der pro Grad aufschmelzenden Mole des Lösungsmittels hinzuzufügen. Das Verhältnis der zeitlichen Temperaturzunahme vor und nach Aufschmelzen der Kristalle ist daher gegeben durch den Ausdruck $W/\left(W + L'' \frac{\mathrm{d}\, n_1}{\mathrm{d}\, T}\right)$. Da bei bekannter Schmelzwärme und bekannter Konzentration der Lösung der zweite Term des Nenners gegeben ist, läßt sich W aus dem Verhältnis der Steigungen vor und nach Aufschmelzen der Kristalle berechnen. Entsprach die Gerade vor dem Aufschmelzen der Kristalle der tatsächlichen Gleichgewichtseinstellung, d. h. fand keine Überhitzung statt, und entsprach die Gerade nach Aufschmelzen der Kristalle der Temperaturzunahme der flüssigen Phase, d. h. fand kein verzögertes Aufschmelzen von einigen Kristallresten statt, so muß W bei verschiedenen Lösungen denselben Wert ergeben. Daß dies tatsächlich innerhalb der Reproduzierbarkeit von Wärmeübergängen der Fall ist, zeigt Tab. 1 an Hand von einigen Lösungen der untersuchten Systeme. Die Werte von $W =$ $= 13{,}5$—$15{,}5$ cal/grad entsprechen einer spezifischen Wärme der mit der Lösung in Kontakt stehenden Glasteile von 3—5 cal/grad, was vernünftig erscheint. Ist einmal W bekannt, so läßt sich die obige Überlegung darauf

Tabelle 1. Wasserwerte und zeitliche Erwärmung des Meßgefäßes

Mischung	1 = Trichlorbenzol					1 = Anilin						
	$x_1 = 1$	1	0,96	0,94	0,90	$x_1 = 1$	0,98	0,97	0,95	0,04	0,03	0,02
Wasserwert (cal/grad)	—	—	13,90	15,10	15,50	—	14,50	16,00	14,10	13,80	15,00	14,5
ΔT (°C)	0,50	1,00	3,70	5,70	2,40	0,50	1,00	2,00	2,70	2,70	3,10	0,5
pro Min. einfließende Wärmemenge	0,95	1,20	3,02	3,58	2,52	0,81	1,26	1,80	2,51	2,21	2,51	1,0
$0{,}6 + 0{,}6\,\Delta T$	0,90	1,20	2,82	4,02	2,04	0,90	1,20	1,80	2,20	2,20	2,50	0,9

anwenden, um bei Reinstoffen aus der geringfügigen Temperaturzunahme der mit Kristallen im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeit $\mathrm{d}n_1/\mathrm{d}T$ und damit den Molenbruch der Verunreinigung zu berechnen. Schließlich läßt sich noch die pro Zeit einfließende Wärmemenge berechnen, eine für die Apparatur charakteristische und interessante Größe. Die Werte der Tab. 1 ergeben dafür $0{,}6 + 0{,}6\,\Delta T$ cal/min. Hierbei bedeutet ΔT die Temperaturdifferenz zwischen Lösung im Meßgefäß und Thermostaten. Vom konstanten Betrag 0,6 dürfte fast alles als Rührwärme zu interpretieren sein. Die Wärmezufuhr durch den Thermistor kann nur wenige Prozent davon betragen.

III. Das System 1,2,4-Trichlorbenzol(1) — n-Hexan

1,2,4-Trichlorbenzol wurde im Vak. fraktioniert destilliert, mehrfach sehr langsam fraktioniert kristallisiert und über Natriumsulfat p. a. aufbewahrt. Der Schmelzpunkt war 17,381° C. Aus der Schmelzkurve folgte ein Molenbruch an Verunreinigungen (vermutlich isomeren Trichlorbenzolen) von 0,0092, womit sich für die reine Verbindung ein korrigierter Schmelzpunkt von 17,745° C ergibt.

n-Hexan wurde sorgfältig fraktioniert destilliert und über Na aufbewahrt; $n_D^{20} = 1.37470$.

Die Schmelzwärme von 1,2,4-Trichlorbenzol wurde bestimmt, indem in Mischungen mit n-Hexan und mit Mesitylen die Gefrierpunktserniedrigung pro Molenbruch gelöster Stoff bestimmt wurde und die Größe $RT_fTx_2/\Delta T$ auf $x_2 \longrightarrow 0$ extrapoliert wurde (Abb. 4). Hierbei bedeutet R die Gaskonstante, T_f den Schmelzpunkt des Reinstoffes (hier Trichlorbenzol), T den Schmelzpunkt der Mischung, x_2 den Molenbruch des gelösten Stoffes und $\Delta T = T_f - T$. Die Extrapolation beruht darauf, daß man in

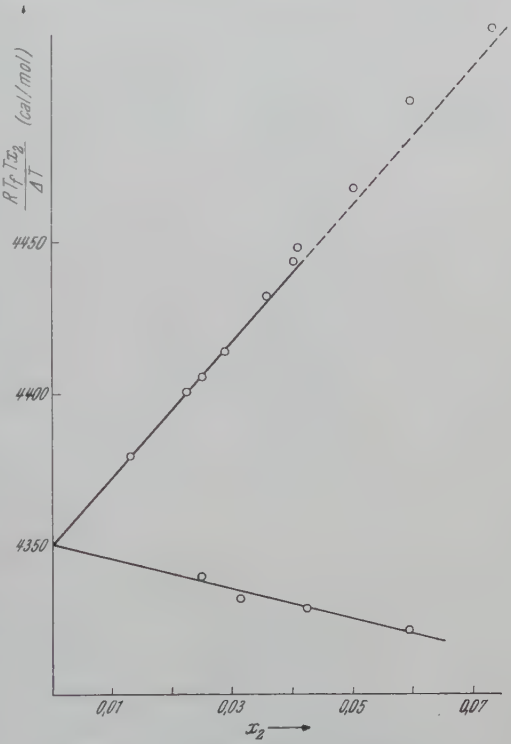


Abb. 4. Zur Bestimmung der Schmelzwärme von 1,2,4-Trichlorbenzol

$$\ln x_1 + \ln f_1 = -\frac{L''\,\Delta T}{RT_f\,T} + \frac{\Delta C_p''\,\Delta T^2}{2RT_f\,T} + \frac{\partial \ln f_1}{\partial T}\,\Delta T \qquad (1)$$

für $x_1 = 1 - x_2$ setzt und den Logarithmus in eine Reihe entwickelt, für $\ln f_1 = a\,x_2^2$ setzt und alle Terme von höherer als der zweiten Potenz in x_2 in Gl. (1) vernachlässigt. Dann erhält man

$$\frac{RT_f\,T\,x_2}{\Delta T} = L''\left\{1 + x_2\left(a - 0{,}5 - \frac{\Delta C_p''\,RT_f\,T}{2\,(L'')^2}\right)\right\} \qquad (2)$$

In den Gl. (1) und (2) bedeuten x_1 den Molenbruch des Lösungsmittels, f_1

seinen Aktivitätskoeffizienten, L'' die Schmelzwärme, und $\Delta C_p''$ die Differenz der spezifischen Wärmen von fester und flüssiger Phase am Schmelzpunkt. Nach Abb. 4 ergab sich für Trichlorbenzol $L'' = 4350$ cal/mol[7]. Für $\Delta C_p''$ finden sich in der Literatur keine Anhaltspunkte. Auf Grund der Werte von ähnlich gebauten Verbindungen schätzen wir $\Delta C_p''$ zwischen 3,5 und 7 cal/gradmol, und rechneten zunächst mit beiden Zahlen. Da der entsprechende Term aber in diesem System nur eine geringfügige Korrektur bedeutet, geben wir im folgenden nur die Angaben, die sich auf $\Delta C_p'' = 3{,}5$ cal/gradmol beziehen.

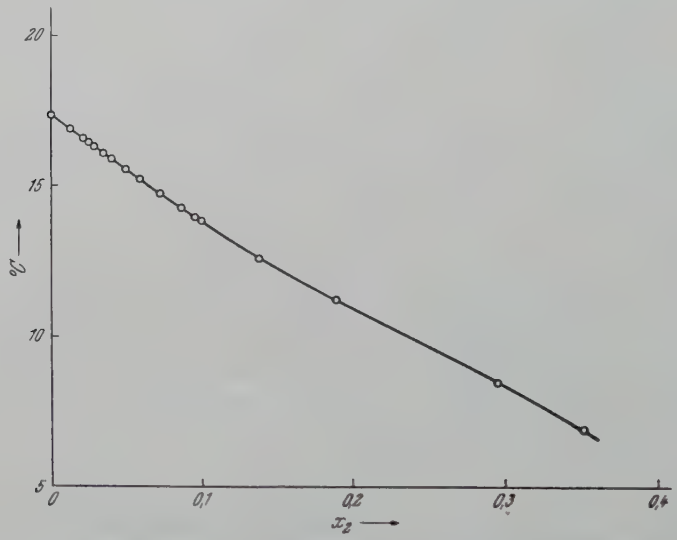


Abb. 5. Die Schmelzkurve der Lösungen von n-Hexan in 1,2,4-Trichlorbenzol

Die Schmelzkurve des Systems zeigt Abb. 5, die gemessenen Werte sind in Tab. 2 wiedergegeben. Daraus wurden nach Gl. (1) die Aktivitätskoeffizienten von Trichlorbenzol ausgerechnet. (Der Term mit $\partial \ln f_1/\partial T$ mußte nur bei den höchsten Hexan-konzentrationen berücksichtigt werden. Dort wurde $\partial \ln f_1/\partial T$ der Arbeit von *Neckel* und *Kohler*, Anm. 1, entnommen.) Um die feineren Details von dessen Konzentrationsverlauf zu ersehen, ist in Abb. 6 der dekadische Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten, dividiert durch x_2^2, aufgetragen (ausgezogene Kurve)[8]. Der deutliche Sprung, den $\log f_1/x_2^2$ bei $x_1 = 0{,}83$ erfährt, hat wegen der

[7] *G. W. Sears* und *E. R. Hopke*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2575 (1949) errechnen aus dem Winkel, mit dem sich die Dampfdruckkurven von flüssiger und fester Phase schneiden, L'' = 3700 cal/mol.

[8] Diese Art des Auftrages wurde schon von *A. E. Korvezee*, Discussions Faraday Soc. **15**, 255 (1953) vorgeschlagen.

Tabelle 2. Schmelzpunkte und Aktivitätskoeffizienten des Systems 1,2,4-Trichlorbenzol (1) — n-Hexan

x_1	t (°C)	ΔT	$^{10}\log f_1$
1,00000	17,380	0,000	0,000000
0,98737	16,900	0,480	0,000101
0,97827	16,554	0,826	0,000217
0,97552	16,451	0,929	0,000277
0,97187	16,315	1,065	0,000364
0,96472	16,053	1,327	0,000588
0,96032	15,891	1,489	0,000736
0,95998	15,879	1,501	0,000759
0,95002	15,518	1,862	0,001179
0,94109	15,203	2,177	0,001688
0,92723	14,709	2,671	0,002478
0,91269	14,204	3,176	0,003565
0,90438	13,920	3,460	0,004274
0,90122	13,809	3,571	0,004503
0,89989	13,768	3,612	0,004686
0,86190	12,512	4,868	0,008892
0,81057	11,153	6,227	0,019735
0,70539	8,403	8,977	0,046211
0,64808	6,840	10,540	0,062854

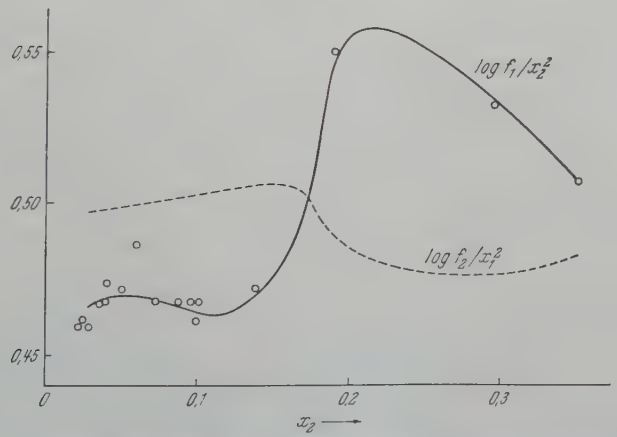


Abb. 6. Die dekadischen Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten, dividiert durch das Quadrat des Molenbruches der anderen Komponente, von 1,2,4-Trichlorbenzol — n-Hexan

Gibbs-Duhem-Margules-Gleichung ein Maximum der Funktion $\log f_2/x_1^2$ (Abb. 6. strichlierte Kurve) und damit auch ein Maximum der Funktion $\Delta G_z/x_1 x_2$ (Abb. 7), wo ΔG_z die zusätzliche freie Mischungsenthalpie des Systems darstellt, zur Folge. Die Berechnung von $\log f_2$ erfolgte mittels numerischer Integration nach der *Simpson*-Formel, wobei der

Wert $\log f_2 = 0{,}20395$ für $x_1 = 0{,}65$ vorgegeben wurde[9]. Um die Berechnung genauer zu gestalten, wurde sie nur auf die Abweichung von der Parabel angewendet; d. h. es wurde $\log f_1 = 0{,}4517\, x_2^2 + \varphi_1$ gesetzt, aus den erhaltenen Werten von φ_1 mittels numerischer Integration Werte von φ_2 berechnet, und so $\log f_2 = \varphi_2 + 0{,}4517\, x_1^2$ gebildet. Abb. 7 bringt auch die früher aus Dampfdruckmessungen abgeleiteten Werte von $\Delta G_z/x_1\, x_2$[10]. Wenn auch die Übereinstimmung durch den für $x_1 = 0{,}65$

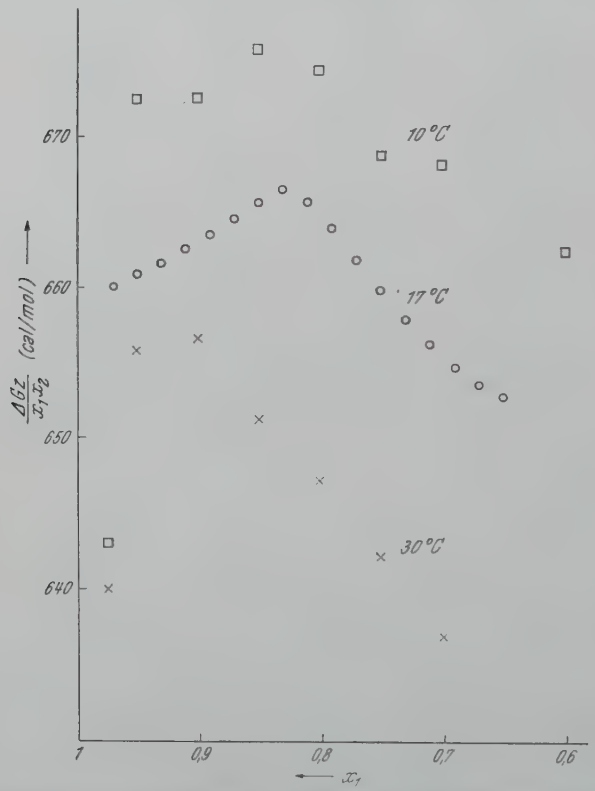


Abb. 7. $\Delta G_z/x_1 x_2$ von 1.2.4-Trichlorbenzol — n-Hexan, nach der Schmelzkurve (17° C) und nach früheren Dampfdruckmessungen (10° C und 30° C)

vorgegebenen Wert von $\log f_2$ teilweise willkürlich ist, so ist das Konzentrationsintervall zwischen 0,65 und 1 doch groß genug, um die Ergebnisse der kryoskopischen Messung als vorzügliche Bestätigung der Dampfdruckmessungen werten zu können. Eine dritte unabhängige

[9] Dieser Wert folgt aus einer Interpolation zwischen den für 10° C und 30° C angegebenen Werten, die *A. Neckel* und *F. Kohler*, Anm. 1, aus Dampfdruckmessungen ableiten.

[10] Vgl. *F. Kohler* und *A. Neckel*, Anm. 1.

Bestätigung des Grenzwertes von $\log f_2$ für $x_2 \to 0$ wurde übrigens gaschromatographisch erhalten[11].

IV. Das System Anilin(1) — Cyclohexan

Anilin wurde mehrfach im Vak. fraktioniert destilliert, bis auch nach wochenlanger Aufbewahrung (hierbei wurde der Zutritt von Sauerstoff durch eine Falle mit Pyrogallol unterbunden) keine Gelbfärbung mehr eintrat. Der Molenbruch an Verunreinigung war 0,0021, aus dem experimentell gefundenen Schmelzpunkt $-6{,}107°$ C ergibt sich somit ein korrigierter Schmelzpunkt von $-5{,}972°$ C. Für L'' und $\Delta C_p''$ finden sich die Werte 2522,7 cal/mol bzw. 13,6 cal/gradmol angegeben[12]. Der Wert für L'' stimmt gut überein mit unserer Extrapolation von $RT_fTx_2/\Delta T$ auf $x_2 \to 0$ (Abb. 8).

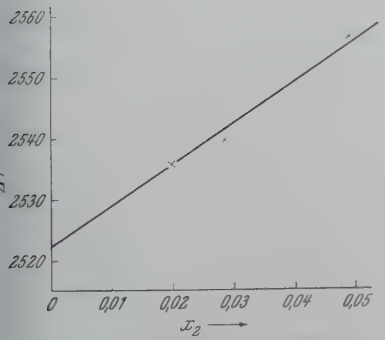


Abb. 8. Zur Kontrolle der Schmelzwärme von Anilin

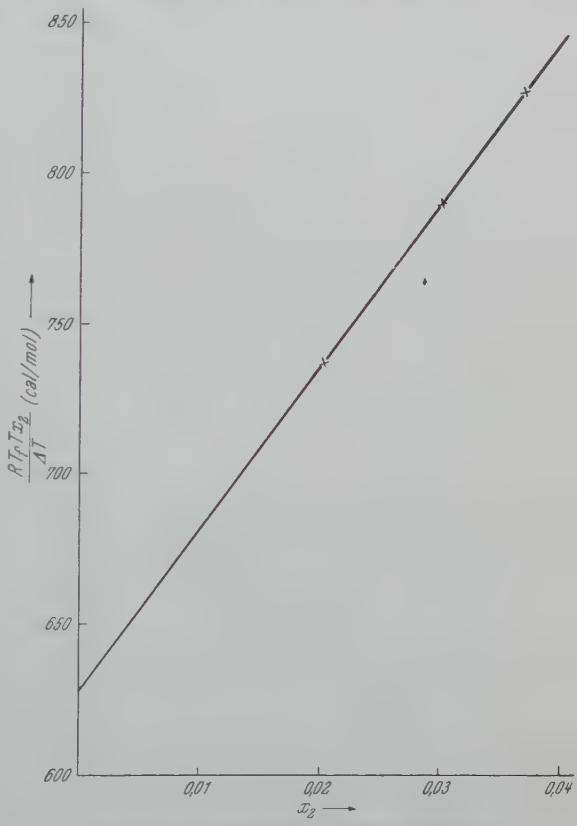


Abb. 9. Zur Kontrolle der Schmelzwärme von Cyclohexan

Cyclohexan wurde im Wechsel fraktioniert destilliert und fraktioniert kristallisiert. Schließlich war der Schmelzpunkt 6,400° C, der Molenbruch Verunreinigung 0,0006, so daß sich ein korrigierter Schmelzpunkt

[11] *A. Kwantes* und *G. W. A. Rijnders*, in Gas Chromatography 1958, S. 125, herausgegeben von *Desty*, Butterworth, London 1958.

[12] *J. Timmermans*, Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier 1950.

von 6,554° C errechnet. Hier ist $L'' = 628{,}31$ cal/mol und $\Delta C_p'' = 4{,}4$ cal/gradmol[12]. Auch hier ergibt die Extrapolation von $RT_f T x_1/\Delta T$ auf $x_1 \to 0$ den Literaturwert (Abb. 9).

Die Schmelzkurven des Systems zeigt Abb. 10, die gemessenen Punkte sind in Tab. 3 vermerkt. Daraus folgen für die charakteristischen Punkte

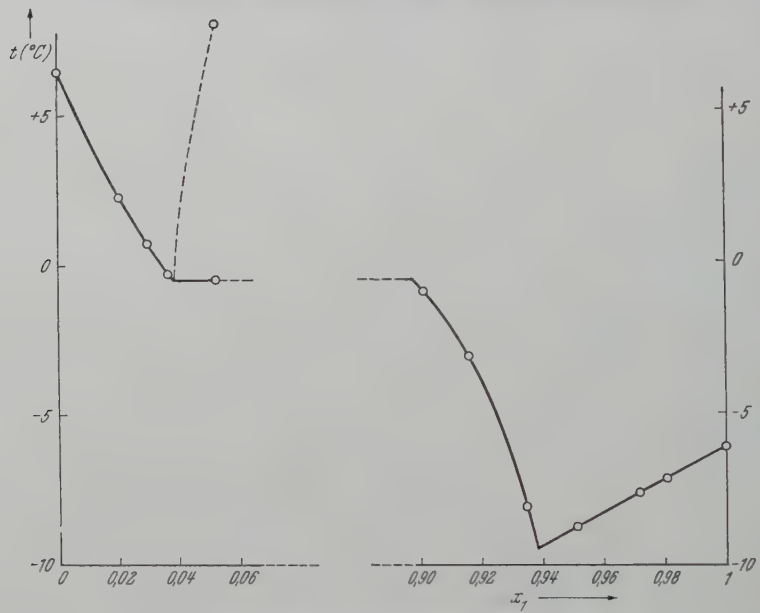


Abb. 10. Die Schmelzkurven des Systems Anilin(1)-Cyclohexan

Tabelle 3. Die Schmelzpunkte des Systems Anilin(1)- Cyclohexan und die zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten verwendeten partiellen molaren Mischungswärmen (in cal)

x_1	t (°C)	ΔT	ΔH_1	ΔH_2
0,00000	6,400	0,000		0
0,02018	2,215	4,185		1,507
0,02998	0,633	5,767		3,326
0,03679	— 0,333	6,733		5,008
0,06241*	— 0,512*	6,912*		
0,90050	— 0,960	7,360		1400
0,91587	— 3,076	9,476		1460
0,93482	— 8,089	14,489		1535
1,00000	— 6,107	0,000	0	
0,98038	— 7,199	1,092	0,962	
0,97179	— 7,672	1,565	1,989	
0,95102	— 8,795	2,688	5,997	

* Flüssige Phase heterogen, wird homogen bei 7,98° C

des Diagramms folgende Zahlen[13]: Eutektikum bei $-9{,}49°$ C (-10) und $x_1 = 0{,}9378$ (0,938), Mischungslücke bei $-0{,}512°$ C ($-0{,}5$) von $x_1 = 0{,}0380$ (0,038) bis $x_1 = 0{,}8960$ (0,896).

Bei der Ausrechnung der Aktivitätskoeffizienten spielt hier wegen der großen Gefrierpunktsdepression des Cyclohexans[14] und der bedeutenden Mischungswärme in diesem System auch der Term mit $\partial \ln f/\partial T$ eine größere Rolle. Deswegen wurden die bei 25° C gemessenen, bzw. über den Zweiphasenbereich interpolierten Mischungswärmen[15] mit einer einfachen Tangentenkonstruktion in die partiellen Größen zerlegt. Diese partiellen Mischungswärmen sind auch in Tab. 3 angeführt. Wenn die Werte auch nicht zuviel Vertrauen verdienen, so sind sie doch größenordnungsmäßig als richtig anzusehen, und eine Abweichung auch um 20% würde nur kleine numerische, aber keine prinzipiellen Änderungen im Konzentrationsverlauf der Aktivitätskoeffizienten mit sich bringen.

Abb. 11 zeigt die Kurven für $\log f_1/x_2^2$ bzw. $\log f_2/x_1^2$, bezogen auf die Temperatur 6,4° C (T_f von Cyclohexan). Die ausgezogenen Kurven verbinden die experimentell erhaltenen Punkte, die strichlierten Kurven sind aus der *Gibbs-Duhem-Margules*-Gleichung durch numerische Integration mittels der *Simpson*-Formel gewonnen. Als das wesentlichste Ergebnis sehen wir den hier außerordentlichen drastischen Sprung der $\log f_1/x_2^2$-Kurve bei $x_1 = 0{,}95$ an, der wieder zu einem Maximum der $\log f_2/x_1^2$-Kurve und damit auch der $\Delta G_z/x_1\, x_2$-Kurve Veranlassung gibt. Die Interpolation der $\log f_2/x_1^2$-Kurve über die Mischungslücke ist natürlich nicht willkürfrei auszuführen. Es wurden mehrere Interpolationen ausgeführt und die zugehörigen ΔG_z-Werte berechnet, und schließlich die Interpolation ausgesucht, die zu einer $\Delta G_z/x_1\, x_2$-Kurve führte, die mit den früher bestimmten[2] Kurven am meisten Ähnlichkeit aufwies. Von der Willkür der Interpolation ist aber nur der Konzentrationsbereich $x_1 = 0$ bis $x_1 = 0{,}9$ betroffen. In Tab. 4 ist das so berechnete $\Delta G_z/x_1\, x_2$ für 6,4° C angeführt, ferner die Umrechnung auf 29,5° C und 40° C, das zur Umrechnung verwendete $\Delta H/x_1\, x_2$[15], und

[13] Die eingeklammerten Daten sind zitiert nach *Landolt-Börnstein*, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Auflage, II. Band, 3. Teil, S. 384, Springer 1956.

[14] Es erscheint schwer verständlich, warum nicht Cyclohexan häufiger als Lösungsmittel für kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen verwendet wird. Die besseren Lösungseigenschaften von Benzol können dessen Bevorzugung nur in manchen Fällen rechtfertigen.

[15] Die Mischungswärmen wurden von *H. Tschamler* und Mitarbeitern gemessen und bei *L. Ebert*, *H. Tschamler*, *O. Fischer* und *F. Kohler*, Anm. 1, in Form eines $\Delta H/x_1x_2$-Diagrammes wiedergegeben (Abb. 3 dieser Arbeit). Wie aus Abb. 2 derselben Arbeit hervorgeht, dürfte die Temperaturabhängigkeit der Mischungswärme unbedeutend sein. In *F. Kohler*, Anm. 2, wurden die aus dem Diagramm abgelesenen und die über den Zweiphasenbereich interpolierten Werte tabelliert.

schließlich sind für 29,5° C die aus der Löslichkeitskurve berechneten Werte von $\Delta G_z/x_1 x_2$ (entsprechend einem Mittelwert zwischen den beiden Kurven E_1 und E_2, wobei E_2 das dreifache Gewicht gegeben wurde[2]) und für 40° C die aus den Dampfdruckmessungen abgeleiteten Werte[1, 2]

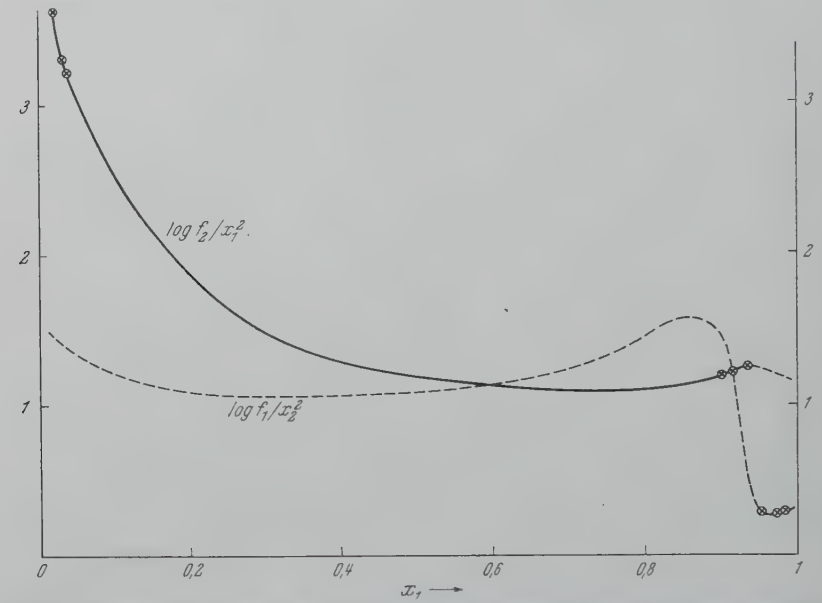


Abb. 11. Die dekadischen Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten, dividiert durch das Quadrat des Molenbruches der anderen Komponente, von Anilin-Cyclohexan. Strichliert ist jeweils der Teil, der durch Integration nach der *Gibbs-Duhem-Margules*-Gleichung erhalten wurde

Tabelle 4. Die nach verschiedenen Methoden gefundenen $\Delta G_z/x_1 x_2$-Werte des Systems Anilin-(1)-Cyclohexan (in cal/mol)

x_1	Zur Umrechnung verwendetes $\Delta H/x_1 x_2$	$\Delta G_z/x_1 x_2$, berechnet aus Schmelzkurve (6,4°C)	Berechnet aus Schmelzkurve, umgerechnet auf 29,5°C	Berechnet aus Löslichkeitskurve (29,5°C)	Berechnet aus Schmelzkurve, umgerechnet auf 40°	Berechnet aus Dampfdrucken (40°C)
0,02	4070	1915	1735	1545	1658	—
0,05	4274	1839	1636	1523	1548	1687
0,10	4291	1740	1527	1495	1436	1625
0,20	3659	1604	1433	1448	1359	1539
0,30	2767	1527	1418	1412	1371	—
0,40	2195	1484	1425	1385	1400	—
0,50	1838	1462	1431	1372	1417	1421
0,60	1726	1456	1434	1374	1424	1410
0,70	1736	1465	1443	1386	1433	1419
0,80	1831	1495	1467	1401	1455	1436
0,90	2001	1548	1510	1407	1494	1446
0,95	1983	1527	1489	1405	1472	1436
0,98	1800	1491	1465	1402	1454	—

zum Vergleich beigegeben. Es erscheinen zunächst die Daten aus der Schmelzkurve, verglichen mit denen aus der Löslichkeitskurve, allgemein um 4—6% zu hoch. Das könnte natürlich auch daran liegen, daß die Mischungswärmen um 10% zu tief angesetzt wurden. Andererseits ergeben unsere Messungen (Abb. 10) einen etwas größeren zweiphasigen Bereich als die der Berechnung zugrundegelegte Löslichkeitskurve, besonders auf der Cyclohexan-reichen Seite. Die relativ große Diskrepanz bei $x_1 = 0{,}02$ hängt mit dem starken Absinken der Mischungswärme in diesem Randgebiet des Konzentrationsbereiches zusammen — ein Effekt, dessen experimentelle Überprüfung noch aussteht. Bei dem Vergleich mit den aus Dampfdruckmessungen abgeleiteten Daten erscheinen diese auf der Cyclohexan-reichen Seite zu hoch. Doch kann auch diese Aussage wegen der Willkür der Interpolation über die Mischungslücke und wegen der Unsicherheit der Mischungswärme nicht mit Sicherheit gemacht werden. Wenn auch die thermodynamischen Größen dieses Systems noch nicht ganz einwandfrei bestimmt wurden, so ist immerhin mit drei unabhängigen Methoden ΔG_z auf ein Intervall von maximal 10% eingegrenzt. Genauere Bestimmungen von ΔH, möglichst bei 30° C und 50° C ausgeführt, um eine Extrapolation auf tiefere Temperaturen im Konzentrationsbereich der Mischungslücke zu ermöglichen, würden vielleicht genügen, um auch die letzten Details zu klären.

Die Arbeit wurde während eines einjährigen Stipendienaufenthaltes von *R. J. Munn* in Österreich ausgeführt, der in dankenswerter Weise durch das Österreichische Bundesministerium für Unterricht sowie durch das Department of Scientific and Industrial Research, London, ermöglicht wurde.

Über neue pharmakologisch wirksame Ester und Amide der Nicotinsäure

Von

Alfred Pongratz und **Konrad L. Zirm**

Aus dem Forschungslaboratorium der Lannacher Heilmittel Gesellschaft m. b. H., Lannach, Steiermark. (Leiter Prof. Dr. med. et Dr. rer. nat. Konrad L. Zirm)

(Eingegangen am 29. März 1960)

Es wurden die Ester der Nicotinsäure mit N-Allylnormorphin und Codein* sowie das Säureamid p-Nicotinoylamino-(β-diäthylamino)-benzoesäureäthylester** synthetisiert. Die Darstellungswege sowie die chemischen Eigenschaften der neuen Verbindungen werden beschrieben. Die Synthesen können sowohl mit Nicotinsäureanhydrid als auch mit Nicotinsäurechloridhydrochlorid in Gegenwart von Pyridin sowie mit Nicotinsäure selbst in Anwesenheit von Pyridin und wasserabspaltenden Mitteln, wie Phosphoroxychlorid ausgeführt werden. Über die Pharmakologie des p-Nicotinoylamino-benzoesäure-(β-diäthylamino)-äthylesters ist eine Untersuchung im Erscheinen[1], bzw. wird an anderer Stelle zu einem späteren Zeitpunkt über die anderen Verbindungen berichtet werden.

Die Überlegungen, die den Anstoß zur Synthese dieser Stoffe gaben, wurden bereits in vorangegangenen Abhandlungen[2–6] erörtert. Durch die chemische Verknüpfung der Nicotinsäure mit den genannten Pharmaka war eine Modifizierung der pharmakologischen Eigenschaften zu

---

* Österr. Patentanm. 5/A—7388/59.

** Österr. Pat. 205 500.

[1] *K. L. Zirm* und *A. Pongratz*, Arzneim. Forsch. **10** („*Rona*-Heft"), im Druck.

[2] *A. Pongratz* und *K. L. Zirm*, Mh. Chem. **88**, 330 (1957).

[3] *A. Pongratz*, Scientia Pharmac. **25**, 272 (1957).

[4] *K. L. Zirm* und *A. Pongratz*, Arzneim.-Forsch. **9**, 511 (1959).

[5] *A. Pongratz*, Asklepios **6**, 210 (1959).

[6] *K. L. Zirm* und *A. Pongratz*, Arzneim.-Forsch. **10**, 137 (1960).

erwarten, namentlich im Hinblick auf die Vitaminfunktion der Nicotinsäure einerseits und anderseits die damit im Zusammenhang stehende erleichterte Ausscheidung des neuen Pharmakons zufolge der in der Leber geläufigen Methylierung des Pyridinstickstoffes des Nicotinsäurerestes. Diese Erwartungen wurden, wie sich zeigen ließ, voll erfüllt. So besitzt der früher schon dargestellte Morphin-bis-nicotinsäureester[7–12] („VILAN") beispielsweise bei sehr guter analgetischer Wirkung keine der unerwünschten Nebenwirkungen der Muttersubstanz Morphin. Gleiches gilt für die im folgenden zu beschreibenden Synthesen zur Gewinnung der in der Einleitung aufgezählten neuen Nicotinsäurederivate.

Experimenteller Teil

N-Allylnormorphin-bis-nicotinsäureester (I)

In eine Schmelze von 5 g Nicotinsäureanhydrid wird bei ca. 130° 1 g N-Allylnormorphin eingetragen; man rührt die Schmelze bei der gleichen Temperatur ca. 1 Stde. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Schmelze zerkleinert, in 600 ml H_2O in Lösung gebracht, die Lösung mit Aktivkohle entfärbt und das Filtrat mit $NaHCO_3$ und Na_2CO_3 auf pH 9 eingestellt, wobei die neue Verbindung in Form glänzender Kristalle ausfällt. Man sammelt auf dem Filter, wäscht mit H_2O und trocknet im Vak. über festem NaOH; Ausb. 1,2 g. Nunmehr löst man in der Wärme in einer Mischung von 4 ml n-HCl + 26 ml H_2O und dunstet die Lösung im Vak. ein. Es hinterbleiben glänzende Kristalle, die durch nochmaliges Auflösen in 60 ml Äthanol und Einengen der Lösung auf das halbe Volumen völlig rein erhalten werden. Das so erhaltene *Monohydrochlorid* des N-Allylnormorphin-bis-nicotinsäureesters schmilzt bei 238° bis 239° unter Braunfärbung und Zersetzung.

Während die *Marquis*sche Probe (*Marquis*sches Reagens = 5% Formalinlösung enthaltende konz. Schwefelsäure) mit dem Bis-Nicotinsäureester (II) des N-Allylnormorphins negativ ausfällt, gibt der Ausgangsstoff N-Allylnormorphin eine tief rotviolette Färbung.

$C_{31}H_{27}N_3O_5 \cdot HCl$. Ber.: N 7,54. Gef.: N 7,33, 7,43.

Darstellung von Codein-nicotinsäureester (II)

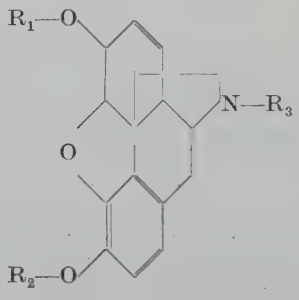
10 g Nicotinsäureanhydrid werden im Ölbad bei ca. 130° zum Schmelzen gebracht und in die Schmelze 2,4 g Codeinhydrochlorid siccum eingetragen. Schon nach 5 Min. wird die ursprünglich dünnflüssige Schmelze krümelig; man beläßt noch 25 Min. im Bade. Nach dem Erkalten wird die zerkleinerte Schmelze in etwa 70 ml H_2O eingetragen, $NaHCO_3$ bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung zugefügt, hierauf filtriert und das klare Filtrat mit Na_2CO_3 bis pH 9 versetzt. Das sich ausscheidende zähe Reaktionsprodukt wird, nachdem es mehrmals mit frischem Wasser durchgearbeitet wurde, nach

[7] *G. Gipperich*, Therapeut. Umschau, **15**, 1 (1958).
[8] *J. Skursky*, Wiener Med. Wschr. **107**, 678 (1957).
[9] *A. Briem*, Wiener Med. Wschr. **108**, 652 (1958).
[10] *H. Droschl*, Asklepios **6**, 217 (1959).
[11] *A. Klinger*, Asklepios **5**, 162 (1958).
[12] *G. Wiedermann* und *F. Muhar*, Wiener Z. inn. Med. **40**, 135 (1959).

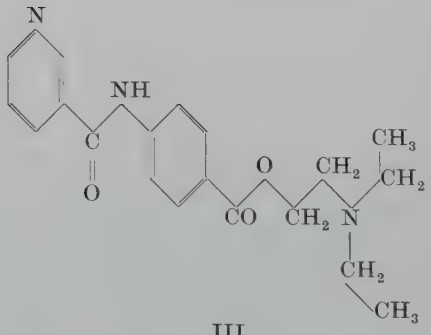
dem Abgießen des Wassers mit soviel 0,5 n-HCl versetzt, daß einerseits alles in Lösung geht, anderseits der pH-Wert aber nicht unter 4 absinkt. Die Lösung wird mit Aktivkohle entfärbt und das Filtrat zur Trockene gebracht; Ausb. 2,2 g. Beim Auflösen in der Wärme in 35 ml Äthanol und Filtrieren von geringfügigen Anteilen an NaCl scheidet sich beim Erkalten die Verbindung II kristallin aus, welche nach dem Filtrieren, Waschen mit Alkohol und Trocknen 263,0 bis 263,5° schmilzt. Sie zeigt mit dem *Marquis*schen Reagens eine rotviolette Färbung und unterscheidet sich in dieser Hinsicht kaum vom Ausgangsstoff Codein.

Das *Hydrochlorid* des Codein-nicotinsäureesters ist in Wasser gut löslich, ebenso in heißem Alkohol.

$C_{24}H_{24}N_2O_4 \cdot HCl$. Ber.: C 65,35, H 5,72, N 6,36, Cl 8,05.
Gef.: C 65,79, 65,91, H 5,60, 5,63, N 6,60, 6,53, Cl 8,47, 8,45.



I: $R_1 = R_2 =$ β-Py—CO—
$R_3 = CH_2 = CH—CH_2—$
II: $R_1 =$ β-Py—CO—
$R_2 = R_3 = CH_3—$



III

4-Nicotinoylaminobenzoesäure-(β-diäthylamino)-äthylester (III)

In eine Schmelze von 9,1 g Nicotinsäureanhydrid (Bad 125 bis 130°) werden 7,19 g Procain eingetragen und die Schmelze 1 Stde. unter Rühren im Bade belassen, wobei zu bemerken ist, daß die Schmelze bereits nach 10 Min. Reaktionsdauer krümelig wird. Man löst nach beendeter Reaktion das Reaktionsprodukt bei gelinder Wärme in 100 ml Wasser, setzt, sobald die Lösung kalt geworden ist, bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung $NaHCO_3$

zu, filtriert die Lösung und fügt zum klaren Filtrat K_2CO_3 in einem solchen Tempo, daß jeweils die sich zunächst ölig ausscheidenden Anteile Zeit zur Kristallisation haben; Ausb. an Rohbase 8,2 g. Sie wird mit Hilfe von 23,5 ml n-HCl in Lösung gebracht und die Lösung eingedunstet, worauf der Ansatz kristallin erstarrt. Nach dem Trocknen im Vak. über festem NaOH resultieren 8,7 g rohes Hydrochlorid. Durch Verreiben mit absol. Alkohol werden Nebenprodukte gelöst und nach dem Absaugen und Waschen mit absol. Alkohol und anschließendem Trocknen hinterbleibt die Verbindung praktisch in reiner Form in einer Menge von 7 g; sie schmilzt bei 190,5 bis 191,5°.

Durch nochmaliges Umkristallisieren aus etwa 90proz. Alkohol erhält man ein Kristallisat vom gleichen Schmelzpunkt. In Wasser ist das *Hydrochlorid* gut löslich, auch in heißem Alkohol; in kaltem absol. Alkohol schwer.

$C_{19}H_{23}N_3O_3 \cdot HCl$. Ber.: C 60,53, H 6,16.
Gef.: C 60,38, 60,28, H 6,59, 6,43.

Aus der wässerigen Lösung des Hydrochlorides wird mittels K_2CO_3 die *freie Base* III, welche bei 68 –70° schmilzt, kristallin gefällt.

$C_{19}H_{23}N_3O_3$. Ber.: C 66,82, H 6,79, N 12,33.
Gef.: C 66,91, 67,01, H 6,72, 6,64, N 12,40, N 12,27.

Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 1. Mitt.:

Darstellung von Reinst-Aluminiumhydroxyden durch Elektrolyse

Von

Karl Torkar

(Unter Mitarbeit von **O. Bergmann**)

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Graz

(Eingegangen am 21. März 1960)

Da viele der bisher dargestellten Gamma-Aluminiumoxydformen Na als Verunreinigung enthalten haben, wird neuerlich die Frage aufgeworfen, welche Gamma-Aluminiumoxyde im reinen, natriumfreien Zustande tatsächlich existieren. Um sie zu erhalten, müssen zunächst reinste Aluminiumhydroxyde dargestellt werden. In dieser ersten Mitteilung wird die Darstellung durch Elektrolyse näher beschrieben.

Einleitung

Die bereits 1925 von *F. Haber*[1] getroffene Einteilung der Aluminiumhydroxyde und -oxyde, die auch *G. F. Hüttig* und *R. Fricke*[2] im Prinzip beibehalten haben und die bis vor kurzem noch immer als richtig angesehen wurde, ist durch eine Reihe von Veröffentlichungen in den letzten Jahren teilweise überholt worden. Während man bisher der Meinung war, daß die beiden Trihydroxyde der Gamma-Reihe, nämlich Hydrargillit und Bayerit, bei der thermischen Entwässerung zunächst in das Oxydhydroxyd Böhmit und dann in ein Gamma-Aluminiumoxyd übergehen, welches sich bei Temperaturen von etwa 1000° C schließlich in das α-Aluminium-

[1] *F. Haber*, Naturwiss. **13**, 1007 (1925).

[2] *G. F. Hüttig* und *R. Fricke*, Handbuch allg. Chemie IX, „Oxyde und Oxyhydrate", Akad. Verlagsges. Leipzig 1937.

oxyd umsetzt, wurde durch mehrere Arbeiten der neueren Zeit, vor allem aber zuerst durch die Arbeit von *H. C. Stumpf* und *A. S. Russel*[3] gezeigt, daß im Bereich des alten *Haber*schen Gamma-Oxyd-Gebietes mehrere voneinander verschiedene Oxydphasen existieren. Diese Feststellung löste eine Flut von weiteren Arbeiten aus, so etwa von *M. Prettre*[4], *O. Glemser*[5], *H. Ginsberg*[6], *J. K. B. Day* und *V. J. Hill*[7], *J. H. de Boer*[8], *F. C. Frary*[9], *H. B. Rooksby*[10], *H. Thibon*[11] und vielen anderen.

Die Tatsache, daß *H. C. Stumpf*, aber auch manche der anderen genannten Forscher Präparate verwendet haben, die vor allem mit Na verunreinigt waren, und die Tatsache, daß Verunreinigungen wie besonders Na — wie wir aus anderen Gebieten wissen — oft einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf Phasenumwandlungen und auf die Stabilität von Phasen ausüben, haben dazu geführt, daß wir uns das Ziel gesetzt haben, zunächst äußerst reine Hydroxyde herzustellen, die außerdem noch physikalisch einheitlich, also auch sehr gut kristallisiert, sein sollen.

Von solchen Standardprodukten ausgehend sollen dann die Formen bestimmt werden, die bei der thermischen Entwässerung auftreten. Von diesem „Bezugspunkt" aus müßte es dann gelingen, durch Untersuchung von mit steigendem Na-Gehalt verunreinigten Produkten den Einfluß des Na auf die Umwandlungen und die Stabilitäten der Formen feststellen zu können. Damit war zu hoffen, einige Klarheit in das auch derzeit noch sehr verwirrte und unübersichtliche Bild insbesonders der Gamma-Al-Oxyd-Formen bringen zu können.

G. F. Hüttig hat vor einigen Jahren ein Team ins Leben gerufen, welches sich mit diesen Fragen beschäftigen sollte und mit dessen Leitung der Verfasser beauftragt wurde. Nach Abschluß eines Teiles dieser Arbeiten soll nun zusammenfassend in fortlaufenden Mitteilungen über diese Ergebnisse berichtet werden.

---

[3] *H. C. Stumpf, A. S. Russel, J. W. Newsome* und *C. M. Tucker*, Ind. Engng. Chem. **42**, 1398 (1950) und Technic. Paper Nr. 10 (Alcoa).

[4] *M. Prettre, B. Imelik, L. Blanchin* und *M. Petitjean*, Angew. Chemie **65**, 549 (1953).

[5] *O. Glemser* und *G. Rieck*, Angew. Chemie **68**, 182 (1956).

[6] *H. Ginsberg, W. Hüttig* und *G. Strunk-Lichtenberg*, Z. anorg. allg. Chem. **293**, 33 und 204 (1957).

[7] *M. K. B. Day* und *V. J. Hill*, Nature [London] **170**, 539 (1952) und J. Phys. Chem. **57**, 946 (1953).

[8] *J. H. de Boer, J. M. Fortuin* und *J. J. Steggerda*, Proc. Kon. Ned. Akad. Wet. **57 B**, 170 und 434 (1954).

[9] *F. C. Frary*, Ind. Engng. Chem. **38**, 129 (1946).

[10] *H. P. Rooksby*, Chapter 10, X-Ray Identification and Crystal Struct. Clay Minerals, Ed. *G. W. Brindley*. Mineral. Soc. Brit. Museum (Nat. Hist.) London, S. W. 7 (1951).

[11] *H. Thibon, J. Charrier* und *R. Tertian*, Bull. Soc. Chim. France [5] **18**, 384 (1951).

Über die Herstellung von definierten (physikalisch einheitlichen) und sehr reinen Ausgangsprodukten wird in den ersten Mitteilungen referiert werden, während sich dann die späteren Mitteilungen mit den Abbauprodukten dieser Standardpräparate und mit den durch Na verunreinigten Präparaten beschäftigen werden, woran sich noch eine Arbeit über die aktiven Zustände der dabei auftretenden Phasen anschließen wird.

Zur Herstellung der erwünschten Standardpräparate kommen nur Verfahren in Frage, die von vornherein die Möglichkeit der Verunreinigung durch Na ausschließen. Da Na leicht adsorbiert bzw. eingebaut wird, müssen wir alle Präparationsmethoden, die von Natriumaluminat ausgehen oder die auf einer Fällung der Hydroxyde durch NaOH oder auch durch andere Laugen beruhen, aus unserem Betrachtungskreis ausschließen. Aus demselben Grunde dürfen auch keine Glasgefäße bei den Reaktionen verwendet werden.

Für die Herstellung von Reinstprodukten haben wir daher letztlich nur drei Reaktionsmöglichkeiten in Erwägung gezogen und genauer untersucht.

1. Die Elektrolyse von reinem Wasser mit Aluminium-Elektroden.
2. Die Hydrolyse von Aluminium-organischen Verbindungen.
3. Die Reaktion von Aluminium mit Wasser im Autoklaven.

In unserer ersten Mitteilung soll nun über die Elektrolyse von Wasser mit Aluminium-Elektroden berichtet werden.

Die Elektrolyse von Wasser

Die erstmalige Erwähnung einer Möglichkeit, bei der Elektrolyse von Wasser Aluminiumhydroxyd zu erhalten, stammt offenbar von *E. Duter*[12], der Wasser unter Verwendung verschiedener Elektroden elektrolysierte und bei der Verwendung von Aluminium als Kathodenmaterial feststellte, daß dieses dabei unter Bildung eines weißen Pulvers zerfällt. Später berichtete auch *V. Kohlschütter*[13] über ähnliche Versuche. Als Reaktionsmechanismus wird hier angenommen, daß die Wasserstoff-Ionen des Wassers zur Kathode wandern, dort entladen werden und dabei mit der Aluminiumkathode Aluminiumhydrid bilden, welches durch Hydrolyse nach

$$AlH_3 + 3\,H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3\,H_2$$

sofort zu Aluminiumhydroxyd reagiert.

Bei der ebenfalls verwendeten Schaltung des Aluminiums als Anode kann man dagegen annehmen, daß dabei Aluminium-Ionen in Lösung gehen und mit den Hydroxyl-Ionen des Wassers Aluminiumhydroxyd bilden.

---

[12] *E. Duter*, C. r. acad. sci. Paris **109**, 108 (1889).
[13] *V. Kohlschütter*, Helv. Chim. Acta **14**, 14 und 309 (1931).

Für diese zweite Art der Durchführung verwendeten *R. Lorenz*[14] und *V. Kohlschütter* NaCl-Lösungen als Elektrolyten.

Da wir jede Verunreinigung des Aluminiumhydroxyds vor allem durch Na vermeiden wollten, haben wir die zuerst erwähnte Methode von *Duter* wieder aufgegriffen und reinstes Wasser mit Hilfe von Elektroden aus Reinstaluminium elektrolysiert. Dabei sind zwei Gesichtspunkte zu berücksichtigen: Obwohl man dabei grundsätzlich Aluminium als Kathoden- und Anodenmaterial verwenden könnte, sind wir davon abgegangen, weil die Anode rasch passiviert wird und die Ausbeute rapid absinkt. Deshalb verwendeten wir Aluminium nur als Kathode und Platin-Anoden. Bei Verwendung von Reinstwasser ist aber auch bei diesem Verfahren die Ausbeute infolge der geringen Wasserstoffionen-Konzentration sehr klein. Wir mußten daher trachten, die Wasserstoffionen-Konzentration zu erhöhen, ohne dadurch Verunreinigungen einzuschleppen, die in das Aluminiumhydroxyd merklich eingebaut werden könnten. Unsere Wahl fiel auf Zusätze von CO_2 und H_2O_2. Später verwendeten wir auch $(NH_4)_2CO_3$, wodurch die Ausbeute noch besser, aber das Aluminiumhydroxyd bereits etwas verunreinigt wurde.

Als Elektrolysiergefäß verwendeten wir eine Wanne aus Plexiglas in den Abmessungen von 40 · 20 × 14 cm, in welchen sich 10 Platinbleche (10 × 10 cm) und acht ebenso große Bleche aus Reinstaluminium befanden, wobei diese Bleche abwechselnd angeordnet waren und einen gegenseitigen Abstand von 1 cm aufwiesen. Außerdem waren ein Rührer, ein Einleitungsrohr für CO_2 — beides aus Plexiglas — und ein Thermometer eingebaut, welches sich in einer Silberhülse befand. Zur Konstanthaltung der Temperatur befand sich eine Kühlschlange aus Silber in dem Gefäß, in welcher gekühlter Methylalkohol umgepumpt wurde. Die Pumpe für die Kühlung wurde durch ein Kontaktthermometer reguliert. Dadurch wurde die Stromwärme abgeführt und die Temperatur konstant gehalten. Das verwendete Wasser war doppelt destilliert und wurde ein drittes Mal über einen Silberkühler abdestilliert.

Die Versuchsdaten und Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Weitere Einzelheiten bei *O. Bergmann*[15].

Wie man sieht, erhält man bei der CO_2-Reihe bei tieferen Temperaturen röntgenamorphe Produkte, während über 30° Böhmit-Bayerit-Gemische entstehen. Die amorphen Produkte enthalten relativ viel CO_2 (9%), bei den Böhmit-Bayerit-Gemischen nimmt der CO_2-Gehalt mit zunehmender Temperatur ab. Durch diesen CO_2-Gehalt ist diese Methode zur Herstellung von Reinstprodukten nicht verwendbar. Interessant ist aber, daß dieses CO_2 offenbar stabilisierend wirkt, denn die röntgen-

---

[14] *R. Lorenz*, Z. anorg. Chemie **12**, 436 (1896).

[15] *O. Bergmann*, Diplom-Arb. 1956 und Dissert. 1958, Techn. Hochsch. Graz.

amorphen Produkte dieser Reihe blieben bei den durchgeführten Erhitzungsreihen bis zu 750° noch röntgenamorph. Erst bei dieser Temperatur wird die Hauptmenge des CO_2 abgegeben und es beginnt eine Gamma-Aluminiumoxydform (und zwar η-Al_2O_3) aufzutreten.

Tabelle 1. Ergebnisse der Elektrolysenversuche mit CO_2 als Leitsalz

Temp. °C	Volt	Ampere	Stromdichte A/cm²	Ausbeute g/Stde.	Mole H_2O/ Mol Al_2O_3	Mole CO_2/ Mol Al_2O_3	Röntgenauswertung
3	33	0,65	$4 \cdot 10^{-4}$	0,023	3,02	0,44	amorph
10	41	1,39	$9 \cdot 10^{-4}$	0,045	2,96	0,45	amorph
20	50	1,70	$11 \cdot 10^{-4}$	0,134	2,99	0,44	amorph
30	62	1,94	$12 \cdot 10^{-4}$	0,240	2,94	0,41	amorph
40	66	2,44	$15 \cdot 10^{-4}$	0,291	2,60	0,24	Böhmit + (Bayerit)
50	63	2,88	$18 \cdot 10^{-4}$	0,344	2,28	0,16	Böhmit + (Bayerit)
60	92	3,21	$20 \cdot 10^{-4}$	0,415	2,02	0,07	Böhmit + Bayerit

Tabelle 2. Ergebnisse der Elektrolysenversuche mit H_2O_2 als Leitsalz

Temp. °C	Volt	Ampere	Stromdichte A/cm²	Ausbeute g/Stde.	Mole H_2O/ Mol Al_2O_3	Röntgenauswertung
3	150	0,23	$14 \cdot 10^{-5}$	0,114	3,00	amorph + (Bayerit)
10	150	0,30	$19 \cdot 10^{-5}$	0,134	2,98	amorph + Bayerit
20	132	0,49	$31 \cdot 10^{-5}$	0,148	2,96	Bayerit
30	128	0,95	$59 \cdot 10^{-5}$	0,410	2,85	Bayerit
40	150	0,65	$41 \cdot 10^{-5}$	0,250	2,63	Bayerit + (Böhmit)
50	150	0,56	$35 \cdot 10^{-5}$	0,124	2,84	Bayerit + (Böhmit)
60	147	0,47	$29 \cdot 10^{-5}$	0,091	3,03	Bayerit

Bei der Verwendung von H_2O_2 als Leitsalz konnten wir keine Verunreinigung des entstehenden Aluminiumhydroxydes (etwa durch Peroxyde) feststellen. Dadurch ist dieses Verfahren zur Herstellung von Reinstsubstanzen geeignet. Aus Tab. 2 ersieht man, daß dabei vor allem Bayerit (und zwar bei etwa 25°) herstellbar ist. Wir werden über einen so hergestellten Bayerit und sein Verhalten beim thermischen Abbau noch später berichten.

Eine andere Art der Herstellung von Aluminiumhydroxyden bzw. -oxyden besteht in der Reaktion von geschmolzenem Aluminium mit Wasser. Dies kann leicht erreicht werden durch Ziehen eines Lichtbogens zwischen Aluminiumelektroden unter Wasser, so daß wir diese Methode hier erwähnen wollen. Bei dieser Reaktion bildet sich ein weißer Niederschlag, der durch Aluminiumkugeln, die nicht fertig reagiert haben, verunreinigt ist; die beiden Anteile sind aber relativ leicht

zu trennen. Der weiße Niederschlag bestand aus Böhmit (diffuse Röntgenlinien) und einem Aluminiumoxyd der Gamma-Gruppe (scharfe Röntgenlinien). Nach Erhitzen dieses Präparates auf 600° verschwand der Böhmitanteil und es war nur mehr Oxyd der Gamma-Gruppe vorhanden. Nach höherem Erhitzen entstehen bereits merkliche Mengen an δ-Aluminiumoxyd und schließlich α-Aluminiumoxyd.

Das nach dem Erhitzen auf 600° erhaltene Produkt ist eine Gamma-Aluminiumoxydform, welche im Röntgendiagramm außerordentlich scharfe Linien zeigt, die dem γ_l-Aluminiumoxyd sehr ähnlich sind. Wir haben bisher in keinem anderen Fall eine Gamma-Form beobachten können, die ähnlich scharfe Linien gezeigt hätte.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Elektrolyse eine interessante Methode zur Herstellung[16] von Aluminiumhydroxyden ist, welche bisher wenig verwendet wurde. Die Art der Reaktionsprodukte hängt von den Arbeitsbedingungen, wie Temperatur und Leitsalz (CO_2 oder H_2O_2), ab. Man erhält dabei verschiedene Reaktionsprodukte, von denen einige technisch interessant sein mögen, andere wiederum infolge ihrer Reinheit als Standardpräparate für später auszuführende Entwässerungsversuche geeignet sein können. Allerdings läßt die physikalische Einheitlichkeit der Reaktionsprodukte noch zu wünschen übrig.

[16] U. K. Prov. Pat. 15039/57 und 12306/58 (*O. Bergmann* und *K. Torkar*).

Zonen-Elektrophorese von Aminopeptidasen in Stärkegel

Von

E. Wintersberger und **H. Tuppy**

Aus dem Institut für Biochemie der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 28. März 1960)

Aminopeptidasen, die im normalen menschlichen Blutserum, im Serum schwangerer Frauen und im Serum leberkranker Patienten vorkommen, lassen sich mit Hilfe der Elektrophorese in Stärkegel voneinander trennen und unterscheiden. Zu ihrem Nachweis im Gel eignet sich eine Modifikation von *Gomori*s histochemischer Aminopeptidase-Reaktion.

Die von *Smithies*[1, 2] beschriebene Methode der Zonenelektrophorese von Serumproteinen in Stärkegel zeichnet sich durch eine außerordentliche Trennschärfe aus. Sie wurde in den letzten Jahren mit Erfolg nicht nur zur Untersuchung von Seren, sondern auch von anderen Proteingemischen, Enzymen, Hormonen und Gewebsextrakten, herangezogen[3, 4].

Im folgenden berichten wir über die Anwendung der Stärkegel-Elektrophorese zur Trennung und Unterscheidung verschiedener Aminopeptidasen, vor allem solcher, die im menschlichen Serum vorkommen. Serum besitzt eine beträchtliche Aminopeptidase-Wirksamkeit[5]. Während der Schwangerschaft erfährt der Aminopeptidasespiegel eine bedeutende Erhöhung[6], die — wenigstens zum Teil — auf das Auftreten eines zusätzlichen Ferments zurückzuführen ist. Diese neuauftretende Aminopeptidase ist durch ihre Fähigkeit, Cystinylpeptide zu hydrolysieren, gekennzeichnet[6] und mit der erstmals vom *Fekete*[7] im Schwan-

[1] *O. Smithies*, Biochem. J. **61**, 629 (1955).
[2] *O. Smithies*, Adv. Prot. Chem. **14**, 65 (1959).
[3] *R. L. Hunter* und *C. L. Markert*, Science [New York] **125**, 1249 (1957).
[4] *J. de Grouchy*, Rev. franç. études clin. biol. **3**, 881 (1958).
[5] *M. N. Green*, *K. Tsou*, *R. Bressler* und *A. Seligman*, Arch. Biochem. Biophys. **57**, 458 (1955).
[6] *H. Tuppy* und *H. Nesvadba*, Mh. Chem. **88**, 977 (1957).
[7] *K. Fekete*, Endokrinol. **7**, 1 (1930).

gerenserum gefundenen, das Hypophysenhinterlappen-Hormon Oxytocin spaltenden „Serum-Oxytocinase" identisch[8].

Zur Auffindung der Aminopeptidasen auf den Stärkegel-Streifen bedienten wir uns einer spezifischen und empfindlichen Methode, die auf *Gomoris* histochemischen Aminopeptidase-Nachweis[9] zurückgeht. Nach *Gomori* werden Gewebeschnitte mit einer Lösung inkubiert, die ein Aminosäure-β-naphthylamid als Enzymsubstrat und ein Diazoniumsalz enthält; das β-Naphthylamin, das aus dem Substrat unter der Einwirkung der Aminopeptidase freigesetzt wird, kuppelt mit dem Diazoniumsalz zu einem unlöslichen Farbstoff und die Stätten der Farbstoffablagerung bezeichnen die Stellen der Enzymaktivität. Diese histochemische Reaktion, deren Methodik von *Burstone* und *Folk*[10] sowie *Nachlas, Crawford* und *Seligman*[11] vervollkommnet worden ist, ließ sich für eine Anfärbung von Aminopeptidasen auf Stärkegel-Streifen adaptieren. Als Substrat kamen L-Leucin-β-naphthylamid oder DL-Alanin-β-naphthylamid, als Kupplungskomponente Fast Garnet Salt GBC[10] zur Verwendung. Zur Beschleunigung der Azo-Kupplung wurde der Inkubationsmischung Percain zugesetzt[12]. Eine Verwendung von L-Cystin-di-β-naphthylamid als Substrat zur selektiven Anfärbung der Serum-Oxytocinase im Stärkegel scheiterte an seiner geringen Löslichkeit.

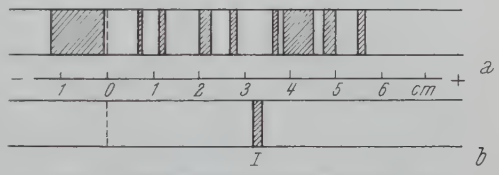


Abb. 1. Stärkegel-Elektrophorese eines Nichtschwangerenserums. a) Anfärbung der Proteinbanden mit Amidoschwarz 10 B; b) Darstellung der Aminopeptidase mit L-Leucin-β-naphthylamid und Fast Garnet Salt GBC

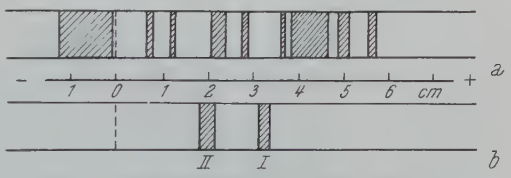


Abb. 2. Stärkegel-Elektrophorese eines Schwangerenserums. Vgl. Abb. 1

In den Elektropherogrammen gesunder Männer und nichtschwangerer Frauen tritt regelmäßig hinter den mit Amidoschwarz anfärbbaren Serumalbumin- und Postalbumin-Banden eine nach Inkubation mit L-Leucin- oder DL-Alanin-β-naphthylamid und Garnet GBC rote Aminopeptidasebande (I) auf (Abb. 1). In Seren schwangerer Frauen wird ebenso regelmäßig noch eine zweite, bei der Elektrophorese langsamer wandernde Aminopeptidase (II) gefunden; in den Seren von Hochschwangeren übertrifft diese Bande an Intensität (bei Anfärbung mit L-Leucin-β-naphthylamid) bei weitem die Bande der auch in Nichtschwangerenseren vorhandenen Aminopeptidase (Abb. 2). Nach ihrer Lage zu schließen, kann

[8] *E. Stoklaska* und *E. Wintersberger*, Arch. exper. Path. Pharmakol. **236**, 358 (1959).

[9] *G. Gomori*, Proc. Soc. Exper. Biol. Med. **87**, 559 (1954).

[10] *M. S. Burstone* und *J. E. Folk*, J. Histochem. Cytochem. **4**, 217 (1956).

[11] *M. M. Nachlas, D. T. Crawford* und *A. M. Seligman*, J. Histochem. Cytochem. **5**, 264 (1957).

[12] *J. F. Burton*, Nature [London] **173**, 642 (1954).

diese Bande nicht mit der „pregnancy-zone" identisch sein, die *Smithies*[2] in den Elektropherogrammen einiger Hochschwangerenseren festgestellt hat. Außer der Rotfärbung der Aminopeptidase-Banden tritt bei allen Seren eine Gelbfärbung der Serumalbumin-Bande, wahrscheinlich auf Grund ihres Bilirubingehaltes, ein.

Der Beweis, daß die Aminopeptidase-Aktivität der zweiten, langsameren Bande (II) der Serum-Oxytocinase zuzuschreiben ist, konnte auf zwei Wegen erbracht werden: 1. Ein aus Retroplacentarserum gewonnenes, weitgehend gereinigtes Oxytocinase-Präparat[13] wurde der Stärkegel-Elektrophorese unterworfen; es verhielt sich ebenso wie die in Schwangerenseren auftretende zweite Bande. In einem zweiten Versuch wurde das Serum einer nichtschwangeren Frau mit einer hochgereinigten Oxytocinaselösung vermischt und, Seite an Seite mit einem Schwangerenserum, durch Stärkegel-Elektrophorese aufgetrennt; die miteinander verglichenen Proben erwiesen sich als ununterscheidbar. 2. Nach der Elektrophorese des Serums einer Schwangeren im 10. Lunarmonat wurden aus dem Gelstreifen jene zwei Abschnitte ausgestanzt, die die Aminopeptidasebanden I und II enthielten, und zur Auflösung der Stärke mit Diastase inkubiert. Die erhaltenen Lösungen wurden auf beschriebene Weise[6] sowohl mit Leucin- als auch mit Cystin-β-naphthylamid auf ihre Aminopeptidase-Wirksamkeit geprüft. Es zeigte sich (Tab. 1), daß die langsamer wandernde Aminopeptidase Cystin-di-β-naphthylamid hydrolysierte, so wie es von der Oxytocinase des Schwangerenserums zu erwarten war, während die raschere, auch im Nichtschwangerenserum vorkommende Aminopeptidase dieses Substrat nur in äußerst geringem Maße spaltete. Beide Aminopeptidaselösungen hydrolysierten Leucin-β-naphthylamid. Die aus der Bande II eluierte Oxytocinase setzt β-Naphthylamin aus Leucin-β-naphthylamid mit mehrfach größerer Geschwindigkeit frei als aus Cystin-di-β-naphthylamid.

Da somit Leucin-β-naphthylamid ein ausgezeichnetes Substrat auch für die Oxytocinase darstellt, ist die Wirksamkeit dieses Enzyms keineswegs auf Cystinylpeptide beschränkt. Die Besonderheit der Oxytocinase ist folglich nicht darin zu erblicken, daß sie nur Cystinylpeptide spaltet, sondern daß zu ihren Substraten auch Cystinylpeptide zählen. — Die Spaltbarkeit des L-Leucin-β-naphthylamids durch Oxytocinase ist von Bedeutung nicht nur im Hinblick auf die Anfärbung des Enzyms in Elektropherogrammen, sondern auch für seine mikroskopisch-histochemische Lokalisierung. In Anbetracht der Mehrzahl von Aminopeptidasen, die Leucin-β-naphthylamid-spalten, ist ein positiver Nachweis der Oxytocinase in Gewebsschnitten mit Hilfe dieses Substrates nicht ohne weiteres möglich. Wohl aber kann der Befund, daß bestimmte Zellen oder Gewebe L-Leucin-β-naphthylamid nicht spalten, als Hinweis auf die Abwesenheit von Oxytocinase gelten.

[13] *H. Tuppy* und *E. Wintersberger*, Mh. Chem. **91**, in Vorbereitung (1960).

Tabelle 1. Enzymatische Wirksamkeit der durch Stärkegel-Elektrophorese getrennten Aminopeptidasen des Schwangerenserums

1,2 ml der Enzymlösungen, die aus den die Aminopeptidasen I und II enthaltenden Gelstücken durch Behandlung mit Diastase gewonnen worden waren, wurden mit 0,3 ml einer 12proz. Lösung von Gummiarabicum versetzt. Von diesen Mischungen wurden je 0,75 ml mit je 0,25 ml Aminosäure-β-naphthylamid-Lösung 2 Stdn. bei 37° inkubiert. Die kolorimetrische Auswertung der Aminopeptidase-Aktivität erfolgte auf beschriebene Art[6]. Die in der Tabelle angeführten Werte (E_{565}) sind die im Beckman-Spektrophotometer gemessenen Extinktionswerte (Wellenlänge 565 mμ, 1 cm Schichtdicke). Die Blindwerte wurden dadurch erhalten, daß aminopeptidasefreie Gelstücke auf gleiche Weise wie die aminopeptidasehältigen mit Diastase verdaut und die verflüssigten Proben mit den Substraten inkubiert und kolorimetrisch ausgewertet wurden.

Aminopeptidase	Substrat	E_{565}	Blindwert	E_{565} korr.
Bande I	L-Leucin-β-naphthylamid	1,986	0,096	1,890
Bande I	L-Cystin-di-β-naphthylamid	0,162	0,029	0,133
Bande II	L-Leucin-β-naphthylamid	0,534	0,096	0,438
Bande II	L-Cystin-di-β-naphthylamid	0,033	0,029	0,004

In einer früheren Arbeit[14] wurde festgestellt, daß die Aminopeptidaseaktivität des Serums gegenüber L-Cystin-di-β-naphthylamid nicht nur während der Gravidität stark erhöht ist, sondern daß eine deutliche Erhöhung über den niedrigen Normalwert auch bei manchen Lebererkrankungen auftritt. Bei der chemischen Bestimmung der Oxytocinaseaktivität im Serum mit Cystin-di-β-naphthylamid als Substrat[6, 14] war es daher nicht möglich, zwischen einer frühen Schwangerschaft und einer Lebererkrankung zu unterscheiden. Es wurde vermutet, daß es sich bei der in Seren Leberkranker gefundenen Cystin-di-β-naphthylamid spaltenden Aminopeptidase nicht um die Serum-Oxytocinase, sondern um ein anderes, im normalen Serum nicht vorkommendes proteolytisches Ferment ähnlicher Spezifität handelt. Durch Elektrophorese in Stärkegel konnte nun gezeigt werden, daß die Erhöhung des Serum-Aminopeptidasespiegels bei Lebererkrankungen tatsächlich auf ein von der Aminopeptidase des normalen Nichtschwangerenserums und von der Serum-Oxytocinase verschiedenes Enzym zurückzuführen ist. Diese Aminopeptidase wandert etwas langsamer als die Serum-Oxytocinase und ist dadurch von ihr deutlich unterscheidbar. Im Serum eines Hepatitis-Patienten wurden sogar zwei Aminopeptidasen, zusätzlich zu der im normalen Nichtschwangerenserum vorhandenen, gefunden; keines von diesen Fermenten war mit der Oxytocinase identisch.

[14] *W. Müller-Hartburg, H. Nesvadba* und *H. Tuppy*, Arch. Gynäkol. **191**, 442 (1959).

Werle, Semm und *Enzenbach*[15] beschrieben ein in Erythrocyten vorkommendes, Oxytocin spaltendes Enzym, welches von der Oxytocinase des Schwangerenserums verschieden ist. Erythrocytenlysate besitzen auch eine beträchtliche Cystin- und Leucin-β-naphthylamid spaltende Wirksamkeit. Dadurch erklärt es sich, warum die Verwendung hämolytischer Seren bei der chemischen Oxytocinase-Bestimmung mit Cystin-β-naphthylamid zu Fehlern führen kann[14]. Überraschenderweise konnte jedoch bei der Stärkegel-Elektrophorese serumfreier, hämolysierter Erythrocyten keine Aminopeptidase-Aktivität gefunden werden. Auch bei Zusatz von Erythrocytenlysat zu Schwangerenseren trat weder eine zusätzliche Bande noch eine Veränderung der Serumoxytocinase-Bande auf Eine Störung machte sich allerdings bei der Durchführung der Elektrophorese bei pH 8,7 insoferne bemerkbar, als das aus den Erythrocyten stammende Hämoglobin mit der gleichen Geschwindigkeit wie die Oxytocinase wanderte und mit seiner Farbe die bei dem Aminopeptidase-Nachweis entstehende Rotfärbung überdeckte. Wurde die Elektrophorese hingegen bei pH 8,0 vorgenommen, so blieb das Hämoglobin hinter der Oxytocinase beträchtlich zurück und störte deren Auffindung nicht; da auch unter diesen Bedingungen eine Anfärbung von Erythrocyten-Fermenten nicht eintritt, stellt die Verwendung hämolytischer Seren bei dem elektrophoretischen Nachweis der Serum-Oxytocinase — im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der chemischen Aktivitätsbestimmung — keine Fehlerquelle dar.

Die von *Smith* und Mitarb.[16, 17] eingehend untersuchte Leucinaminopeptidase aus Schweinenieren wandert bei der Elektrophorese in Stärkegel bei pH 8,0 und unter Verwendung eines Magnesiumionen enthaltenden Puffers nur wenig langsamer als die raschere, im Schwangeren- wie im Nichtschwangerenserum vorkommende Aminopeptidase (I); sie läßt sich im Stärkegel ohne Schwierigkeiten durch Anfärbung mit L-Leucin-β-naphthylamid und Fast Garnet Salt GBC sichtbar machen. In Abwesenheit von Mg^{++} läßt sich die Leucinaminopeptidase elektrophoretisch nur sehr schwer nachweisen, was gegen die Identität dieses Enzyms mit einer der in vorliegender Arbeit untersuchten Amino-peptidasen des menschlichen Blutserums spricht.

Experimenteller Teil

1. Stärkegel-Elektrophorese

Käufliche Kartoffelstärke wurde nach den Angaben von *Smithies*[1] mit Aceton/HCl partiell hydrolysiert; die günstigste Hydrolysendauer war von Stärke zu Stärke verschieden und mußte jeweils in Vorversuchen bestimmt

[15] *E. Werle, K. Semm* und *R. Enzenbach*, Arch. Gynäkol. **177**, 211 (1955).
[16] *D. H. Spackman, E. L. Smith* und *D. M. Brown*, J. Biol. Chem. **212**, 255 (1955).
[17] *E. L. Smith* und *D. H. Spackman*, J. Biol. Chem. **212**, 271 (1955).

werden. Zur Herstellung des Gels wurden 14 g hydrolysierte Stärke mit 100 ml Puffer aufgekocht; für die Trennung der Aminopeptidasen des Serums verwendeten wir 0,025 m Boratpuffer (pH 8,7), für die Versuche mit Erythrocytenlysaten 0,025 m Boratpuffer (pH 8,0) und für die Elektrophorese von Leucinaminopeptidase einen 0,02 m Tris-Puffer pH 8,0, der $MgCl_2$ (0,004 m) enthielt. Die heiße Stärkelösung wurde durch Evakuieren von Luftblasen befreit, in eine geeignete Form (25 × 2,5 × 1,0 cm) gegossen und in dieser erkalten und erstarren gelassen. 1 bis 2 Stdn. später wurde ein mit dem zu untersuchenden Serum bzw. der Enzymlösung getränktes Stück Filtrierpapier in der von *Smithies* beschriebenen Weise in den Gelstreifen eingeführt. Die Dauer der Elektrophorese betrug 12 bis 14 Stdn., das Spannungsgefälle 2 bis 3 V/cm.

2. Anfärbung der Gelstreifen

Nach Beendigung der Elektrophorese wurden die Gelstreifen mit einer Rasierklinge horizontal durchgeschnitten. Die eine Hälfte kam zur Anfärbung der Proteinbanden für einige Min. in eine gesättigte Lösung von Amidoschwarz 10 B in Methanol/Eisessig/Wasser (5:1:5); das überschüssige Amidoschwarz wurde mit farbstofffreiem Lösungsmittelgemisch ausgewaschen. Die andere Hälfte des Gels wurde zur Darstellung der Aminopeptidasen mit einer Mischung von 10 ml Substratlösung (2,6 mg L-Leucin-β-naphthylamid in 0,2 ml heißem Methanol gelöst und mit warmen Wasser auf 10 ml verdünnt) und 5 ml Diazoniumsalzlösung (10 mg Fast Garnet Salt GBC und 40 mg Nupercain in 5 ml 0,2 m Triäthanolaminpuffer pH 7,0) 1 Stde. bei 37° inkubiert und sodann mit Wasser gewaschen. Das zur Anfärbung der Leucinaminopeptidase verwendete Inkubationsgemisch enthielt außerdem noch $MgCl_2$ in 0,004 m Konzentration. — Da die Gelstreifen während ihrer Anfärbung, vor allem im Methanol/Essigsäure-Gemisch, stark schrumpfen, wurden noch vorher in ihren Rand in Abständen von 1 cm kleine Einschnitte gemacht; diese Skala diente nach der Anfärbung zur Messung der von den verschiedenen Proteinen während der Elektrophorese durchlaufenen Strecken.

3. Untersuchung der elektrophoretisch getrennten Aminopeptidasen des Schwangerenserums

Nach der Stärkegel-Elektrophorese von 0,15 ml Schwangerenserum wurde auf einem schmalen, vom Elektropherogramm abgetrennten Längsstreifen die Lage der Aminopeptidase-Banden durch Anfärbung festgestellt. Aus dem Rest des Stärkegels wurden sodann die die Banden I und II enthaltenden Gelstücke herausgeschnitten, zerkleinert und mit 2 ml einer 1proz. Lösung käuflicher hochgereinigter Diastase (Merck) 3 Stdn. bei 37° unter gelegentlichem Umschütteln inkubiert. Nach Zentrifugieren der verflüssigten Proben wurde die Aminopeptidase-Aktivität der klaren Lösungen unter Verwendung der Substrate L-Leucin-β-naphthylamid und L-Cystin-di-β-naphthylamid bestimmt (Tab. 1). Bei der Elektrophorese und bei der nachfolgenden Diastase-Behandlung der Aminopeptidasen erlitt deren Aktivität eine nur geringfügige Einbuße.

Der Rockefeller-Foundation danken wir für hilfreiche Unterstützung. Herrn Dr. *W. Müller-Hartburg*, II. Universitäts-Frauenklinik, Wien, sind wir für die Bereitstellung der untersuchten Seren, Herrn Dr. *M. S. Burstone*, National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, für die Überlassung von Fast Garnet Salt GBC zu Dank verpflichtet.

Das Homogenitätsgebiet des $MoSi_2$

Von

Styrbjörn Amberg

(Aus der Forschungsabteilung der AB Kanthal, Hallstahammar, Schweden)

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 1. März 1960)

Es sind Versuche ausgeführt worden, um die untere Grenze für den Si-Gehalt im Homogenitätsgebiet von $MoSi_2$ zu bestimmen. Diese Grenzen wurde zu $37{,}4 \pm 1{,}1\%$ Si bestimmt. Bis zu 36% Si im Silicid wurde immer Mo_5Si_3 neben $MoSi_2$ röntgenographisch nachgewiesen. Diese Grenze wird von Bindemittelresten aus Äthylsilicat oder Montmorillonit sowie durch Glühen in Wasserstoff bis 1750° C nicht in meßbarem Betrag beeinflußt. In dem gesamten Probematerial konnten auch keine Veränderungen weder der Gitterkonstanten noch der relativen Intensitäten der Röntgenreflexe der $MoSi_2$-Phase beobachtet werden.

Molybdändisilicid — $MoSi_2$ — ist für seine außerordentlich hohe Oxydationsbeständigkeit bekannt und ist deshalb in der letzten Zeit als Hauptbestandteil in Widerstandslegierungen für Öfen interessant geworden.

Im Zusammenhang mit der Erzeugung und Anwendung $MoSi_2$-haltigen Materials ist es von allgemeinem Interesse, die Umstände in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung von $MoSi_2$ im System Mo-Si kennenzulernen. Es ist bekannt, daß Mo_5Si_3 gleichzeitig mit $MoSi_2$ auftritt, falls der Mo-Gehalt erhöht und daß $MoSi_2$ von Si begleitet wird, wenn der Si-Gehalt erhöht wird.

Die vorliegende Untersuchung ist auf den Teil des $MoSi_2$-Homogenitätsbereichs abgestellt worden, der nach der Mo-Seite hin liegt, weil diese Grenze das größte technische Interesse beansprucht.

Die beiden Phasen, die also hier in Betracht kommen, sind $MoSi_2$ und Mo_5Si_3. $MoSi_2$ kristallisiert nach dem Strukturberichttyp C 11 b, ist also tetragonal raumzentriert. Mo_5Si_3 ist von Typ D 8_m oder T 1, auch tetragonal.

Versuchsmethode

Für die Versuche wurden teils Proben aus reinem Silicid, teils solche mit Bindemittel hergestellt. Es war nämlich zunächst nicht bekannt, ob Bindemittel das Homogenitätsgebiet beeinflussen könnten. So wird in der Patentliteratur behauptet, daß z. B. SiO_2 dazu in der Lage sei.

In der keramischen Industrie sind viele Arten Bindemittel bekannt, die den geformten, ungebrannten Gegenständen Haltbarkeit zur Handhabung geben sollen. Es handelt sich zunächst darum, ein geeignetes Bindemittel zu finden. Organische Bindemittel sind von vornherein ausgeschlossen, weil diese gewöhnlich schon vor dem Verkracken zu Kohlenstoff und Wasserstoff verflüchtigt werden. Sie hinterlassen demnach kaum Reste, die das Homogenitätsgebiet beeinflussen könnten. Eine gebräuchliche Art Bindemittel in der Keramik sind Tone. Weiterhin wird in der Feingießerei Äthylsilicat als Bindemittel angewandt. Beide Typen hinterlassen Reste und Verunreinigungen, die das Untersuchungsresultat möglicherweise beeinflussen können. Wir beschlossen daher, Äthylsilicat als ein Bindemittel zu gebrauchen und einen Montmorillonit-Ton unter den Tonen auszuwählen. Im Hinblick auf die Zusammensetzung des $MoSi_2$ wurde es als naheliegend angesehen, einen Ton mit hohem SiO_2-Gehalt zu wählen.

Die ausgeführten Versuche bestehen aus zwei Gruppen:

A. Proben aus reinem Silicid und Silicidproben mit Montmorillonitzusatz. Die Proben wurden 5 Min. bei 1500° resp. 1700° in Wasserstoff geglüht.

B. Silicidproben mit Zusatz von Äthylsilicat. Das Äthylsilicat wurde beim Mischen mit Silicid in Gelform übergeführt. Die Proben wurden getrocknet und 5 Min. bei 1650—1750° in Wasserstoff geglüht.

Gruppe A. Zu dieser Gruppe gehören Proben, die aus Mo und Si mit wechselndem Si-Gehalt in kleinen Chargen synthetisiert wurden. Die Proben wurden auf eine Korngröße unterhalb 325 mesh pro Zoll gemahlen, und die halbe Probemenge mit Montmorillonit gemischt. Diese wurden dann 5 Min. bei 1500° in Wasserstoff geglüht. Ein Teil der Proben wurde die gleiche Zeit bei 1700° in Wasserstoff geglüht. Die Einwaagen, Glühtemperaturen und Analysen gehen aus Tab. 3 (im Anhang) hervor.

Danach wurden die Proben röntgenographisch untersucht. Die Röntgenogramme wurden nach 2 Gesichtspunkten hin ausgewertet:

a) Die Gitterkonstanten und das Achsenverhältnis der C 11-Phase, $MoSi_2$, wurden bestimmt.

b) Die Intensität eines Mo_5Si_3-Reflexes (411) wurde gemessen.

Die Resultate zu a) gehen aus Diagramm 1 hervor. Die hier für die verschiedenen Proben aufgeführten Unterschiede sind auf die normale

Streuung der Meßresultate zurückzuführen, und die Werte weisen nicht auf charakteristische, systematische Veränderungen hin. Als Ergänzung

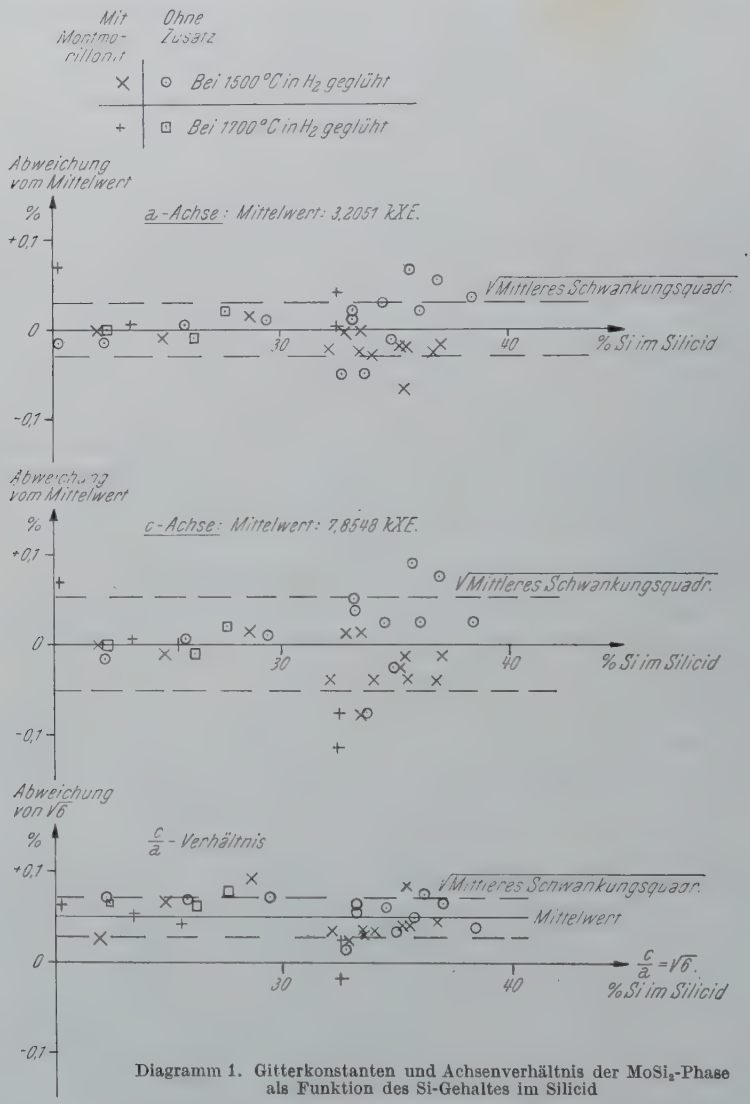


Diagramm 1. Gitterkonstanten und Achsenverhältnis der $MoSi_2$-Phase als Funktion des Si-Gehaltes im Silicid

wurden 3 Röntgenaufnahmen gemacht. Diese wurden an den Proben K 1433 A, K 1439 BB und K 1441 A (Tab. 3) vorgenommen. Die Aufnahmen sind in Abb. 1—3 wiedergegeben. Eine C 11-Linie [(411), (325), (307)] kam sehr nahe $\vartheta = 90°$ zu liegen, d. h. in einer Lage, in der die Linien

aus dem Diagramm verschwinden. Die Empfindlichkeit ist hier sehr groß, und man kann den Gitterebenenabstand verschiedener Proben mit einer Genauigkeit von 0,008% vergleichen. Die verschiedenen Proben ergaben keinen Unterschied in der Lage der Linien. Es konnten auch keine Unterschiede der relativen Intensitäten der Röntgenreflexe entdeckt wer-

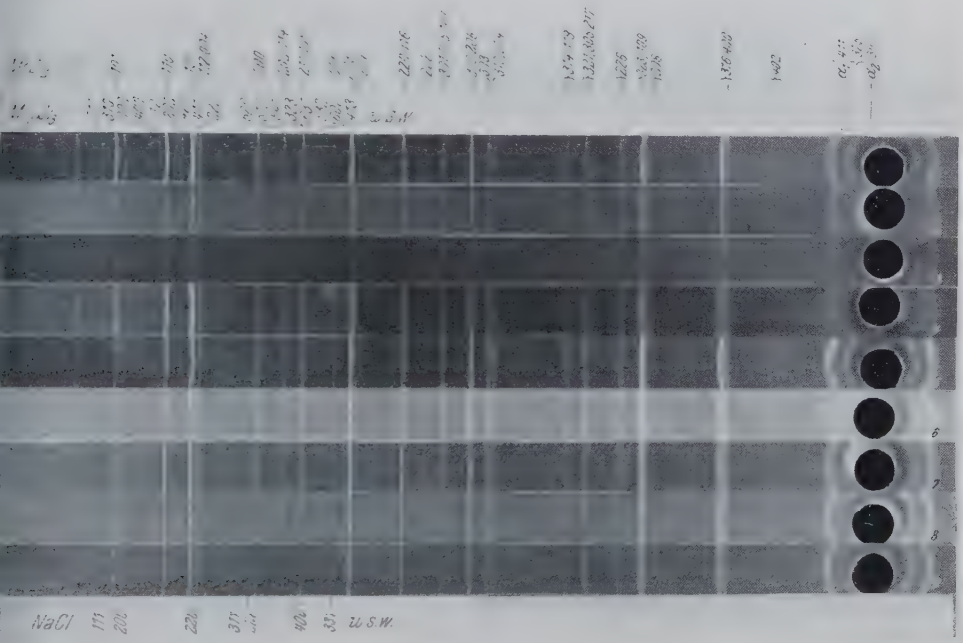


Abb. 1—9.
Strahlung: Cu $K\alpha$. Lif-monochromator. Die unten angegebenen Si-Gehalte bedeuten i-% im Si-icid. Grobes Pulver: < 43 µ (3 5 mesh). Feines Pulver: 4—8 µ Korngröße. Das Glühen wurde 5 min lang in Wasserstoff bei den angegebenen Temperaturen durchgeführt

Abb. 1. K 1433 A. 32,7 % Si. Grobes Pulver. Ohne Zusatz. Glühen 1500° C
Abb. 2. K 1439 BB. 32,5 % Si. Grobes Pulver. Mit Bentonit. Gl. 1700° C
Abb. 3. K 1441 A. 36,9 % Si. Grobes Pulver. Ohne Zusatz. Gl. 1500° C
Abb. 4. K 2153. 36.2 % Si. Feines Pulver. Ausgangsmat. für K 2149 B und K 2150 B
Abb. 5. K 2154. 35,9 % Si. Grobes Pulver. Ausgangsmat. für K 2151 B und K 2152 B
Abb. 6. K 2149 B. 35,7 % Si. Feines Pulver. Mit Äthylsilikat. Gl. 1700 —1750° C
Abb. 7. K 2150 B. 34,7 % Si. Feines Pulver. Mit Äthylsilikat. Gl. 1650—1700° C
Abb. 8. K 2151 B. 32,8 % Si. Grobes Pulver. Mit Äthylsilikat. Gl. 1700—1750° C
Abb. 9. K 2152 B. 35,4 % Si. Grobes Pulver. Mit Äthylsilikat. Gl. 1650—1700° C

den. Wir erhalten offenbar keine irgendwie charakteristische Verschiebung der Atome im C 11-Gitter in unseren mit Montmorillonit versetzten und bei 1700° in Wasserstoff geglühten Proben im Vergleich zu solchen, die ohne Montmorillonitzusatz bei 1500° in Wasserstoff geglüht sind. Den Röntgenproben war NaCl als Normale zugesetzt worden, und dieses erscheint mit in den Diagrammen. Das Röntgenogramm K 1433 A wurde genau untersucht; es enthielt keine anderen Linien als die von $MoSi_2$, Mo_5Si_3 und NaCl. Die $MoSi_2$ nicht zuzuordnenden Linien sind in Tab. 1

aufgeführt und wurden mit den Angaben von *Nowotny*, *Lux* und *Kudielka*[1] verglichen. Dort stand Mo_5Si_3 mit Mo_3Si in Gleichgewicht, in unserer

Tabelle 1. Probe K 1433 A; $MoSi_2$ nicht zugehörige Linien

Eigene Untersuchung Probe K 1433 A. CuKα-Strahlung			Messungen von *Nowotny*, *Lux* und *Kudielka*[1] (CrKα-Strahlung)			
4 ϑ Cu Gemessen	Geschätzte Intensität	Auf $\sin^2 \vartheta$ Cr umgerechnet	$\sin^2 \vartheta$ Cr	Geschätzte Intensität	Indizes	
55,1	s	0,1254	0,1261	m	(211)	
58,8	s	0,1423	0,1428	m	(310)	
63,6	st	0,1657	—	—		NaCl
73,7	ss	0,2207	0,2204	ms	(002)	
74,7	ss	0,2263	0,2277	s	(400)	
76,8	m	0,2388	0,2410	mst	(112)	
—	—	—	0,2440	s	(321)	
—	—	—	0,2545	ss	(330)	
83,0	s	0,2772	0,2746	mst	(202)	
84,0	m	0,2834	0,2840	st	(420)	
86,0	m	0,2966	0,2942	sst	(411)	
91,3	st	0,3323	0,3300	st	(222)	
—	—	—	0,4650	s	(521)	
113,2	s	0,4963	—			NaCl
121,6	ss	0,5534	0,5644	s, d	(620)	
124,4	ss	0,5888	0,5834	ms, d	(512)	
129,7	sss	0,6345	0,6320	s—m	(541)	
134,1	ss	0,6724	0,6718	mst, d	(323)	
136,2	ss	0,6919	0,6895	ms	(631)	
137,7	ss	0,7056	0,6979	ms	(532)	
—	—	—	0,7034	ms	(710) (550)	
140,5	s	0,7303	0,7285	ssst, d	(602) (413)	
—	—	—	0,8023	s	(721)	
—	—	—	0,8692	st, d	(004)	
—	—	—	0,8983	m, d	(114) (523) (800)	
—	—	—	0,9212	mst, d	(712) (552)	
164,9	ss	0,9582	0,9486	sst, d	(642)	
			0,9582	sst, d	(820)	
$a = 9{,}63\ (2)$ kX E $c = 4{,}91\ (2)$ kX E $\frac{c}{a} = 0{,}509\ (9)$			$a = 9{,}62\ (8)$ kX E $c = 4{,}90\ (5)$ kX E, $\frac{c}{a} = 0{,}509\ (3)$			

Probe dagegen mit $MoSi_2$, was den kleinen Unterschied in den Gitterkonstanten erklären kann. In K 1433 und K 1439 BB kommt deutlich Mo_5Si_3 vor, dagegen nicht in K 1441 A. (Bitte mit den Analysen in Tab. 3 im Anhang vergleichen.)

[1] *H. Nowotny*, *B. Lux* und *H. Kudielka*, Mh. Chem. **87**, 462 (1956).

b) wird ausführlich im Anhang behandelt. Als Resultat wurde gefunden, daß die untere Grenze für den Si-Gehalt in der homogenen C 11-Struktur 37,4 $\pm$ 1,1% ist. Auch hier konnte keine Verschiebung der Grenz-

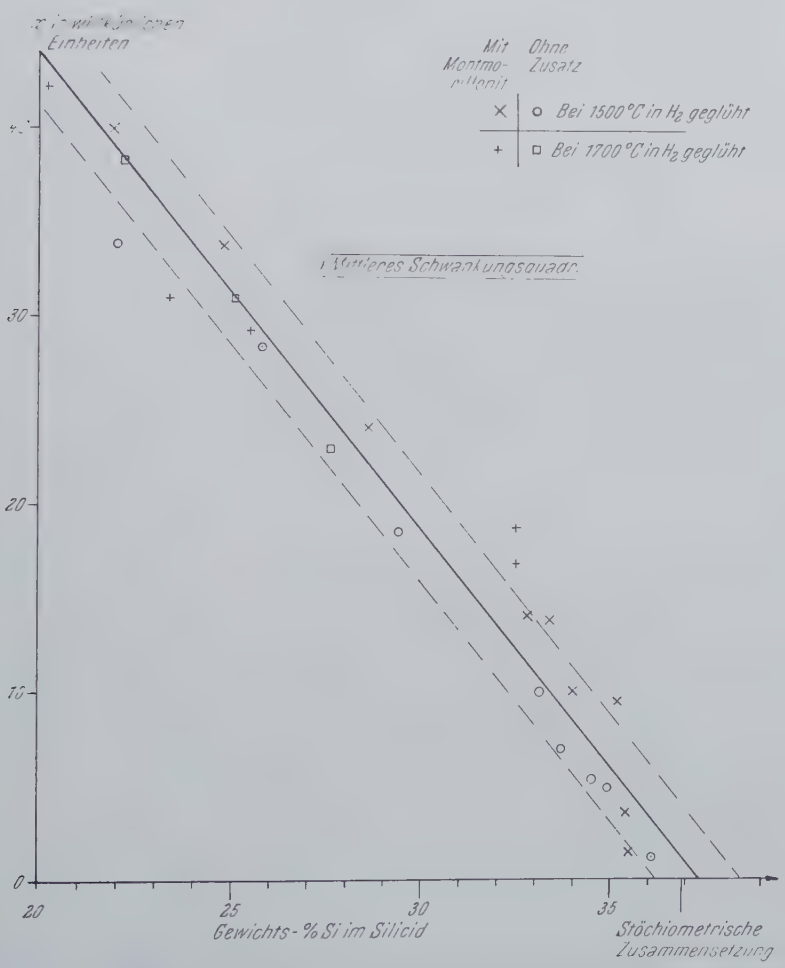


Diagramm 2. Korrigierte Reflexintensität einer Mo_5Si_3-Linie (411); x als Funktion des Si-Gehaltes im Silicid

zusammensetzung für C 11 als Folge des Glühens bei 1700° in Wasserstoff (Diagramm 2) beobachtet werden, sondern nur eine Abnahme des Si-Gehaltes in der ganzen Probe.

Gruppe B. Die Proben der Gruppe B wurden aus Silicidpulver in zwei verschiedenen Korngrößen hergestellt. Diese betragen 325 mesh ($< 43\ \mu$) und 4—8 μ. Das Pulver wurde mit sogenanntem Shaw-binder,

Tabelle 2. Einfluß des Glühens in Wasserstoff auf $MoSi_2$-Proben mit hydrolysiertem Äthylsilicat

Probe Nr.	Probe	Anfängliche Korngröße µ	Glühtemperatur	Analysenwerte, auf die ganze Probe bezogen: Total Si %	Total Mo %	Total Fe %	Oxyd %	Si in oxyd %	Analysenwert, auf Silicid bezogen. Si in Silicid %	Vorkommen von Mo_5Si_3 im Röntgenogramm
K 2153	Reines Pulver, Ausgangsmaterial für K 2149 und K 2150 A und B	4 8		35,9	61,7	0,44	—	—	36,2	Fehlt
K 2154	Reines Pulver, Ausgangsmaterial für K 2151 und K 2152 A und B	< 43	—	35,8	62,8	0,20	—	—	35,9	Fehlt
K 2149 A	Pulver + Äthylsilicat, hydrolysiert und getrocknet	4—8		35,2	54,7	0,40	11,6	5,0	—	—
K 2150 A	Pulver + Äthylsilicat, hydrolysiert und getrocknet	4—8		35,3	55,7	0,42	10,3	—	—	—
K 2151 A	Pulver + Äthylsilicat, hydrolysiert und getrocknet	< 43		35,5	57,1	0,27	7,7	—		—
K 2152 A	Pulver + Äthylsilicat, hydrolysiert und getrocknet	< 43	—	35,6	55,7	0,27	7,9		—	—
K 2149 B	5 Min. in H_2 geglüht, Probe aus Gruppe A herrührend	4– 8	1700—1750	35,4	58,9	0,49	6,2	2,7	35,7	Sehr wenig

K 2150 B	5 Min. in H_2 geglüht, Probe aus Gruppe A herrührend	4–8	1650—1700	35,2	59,2	0,46	8,7	3,7	34,7	Äußerst wenig
K 2151 B	5 Min. in H_2 geglüht, Probe aus Gruppe A herrührend	< 43	1700—1750	32,1	64,2	0,22	2,7	0,7	32,8	Reichlich
K 2152 B	5 Min. in H_2 geglüht, Probe aus Gruppe A herrührend	< 43	1650—1700	34,6	60,8	0,16	3,4	1,3	35,4	Wenig

einem teilweise hydrolysierten Äthylsilicat, gemischt, und zwar 30 cm³ Bindemittel auf 100 g Pulver. Der SiO_2-Gehalt des Bindemittels war etwa 30%. Unmittelbar vor dem Zusammenmischen wurden 1,5 cm³ einer 3proz. Ammoniumcarbonatlösung zugesetzt, um die Gelbildung zu beschleunigen. Nach dem Erstarren des Gemisches wurde die Probe angezündet, wobei Alkohol und Überschuß an Wasser abgetrieben wurden. Danach wurden die Proben 5 Min. bei 1650—1700° bzw. 1700—1750° in Wasserstoff geglüht. Si, Mo und Fe wurden analytisch bestimmt. Das Silicid wurde dann mit Chlor verflüchtigt und das als Oxyd vorliegende Si im Rückstand bestimmt. Dabei wurden 0,2—0,5% $MoSi_2$ im Oxydrückstand gefunden. Ebenso konnten etwa 0,04—0,08% nicht als Silicid gebundenes Mo gefunden werden, wobei dieser Prozentgehalt sich auf die ganze Probe bezieht: berechnet auf den Chlorierungsrückstand machte diese Mo-Menge etwa 0,6% aus. Auf etwaigen $MoSi_2$-Rest und Mo im Oxyd haben wir allerdings bei der Bestimmung des Si-Gehaltes im Silicid nicht Rücksicht genommen. Korngrößen, Behandlungsweise und Analysen gehen aus Tab. 2 hervor.

Die Resultate der Röntgenuntersuchung gehen aus den Röntgenogrammen, Abb. 4—9, hervor. Auch das Vorkommen von Mo_5Si_3 ist in Tab. 2 angeführt worden.

Das Ergebnis dieser Untersuchung steht mit der A-Serie völlig im Einklang. Die Schichtebenenabstände im C 11-Gitter wie die Linienintensitäten haben sich nicht geändert, und im Gebiet von 33—36% Si kommt Mo_5Si_3 immer zusammen mit $MoSi_2$ vor. Es kommen keine anderen Linien vor als die, die $MoSi_2$, Mo_5Si_3 bzw. NaCl zuzuordnen sind.

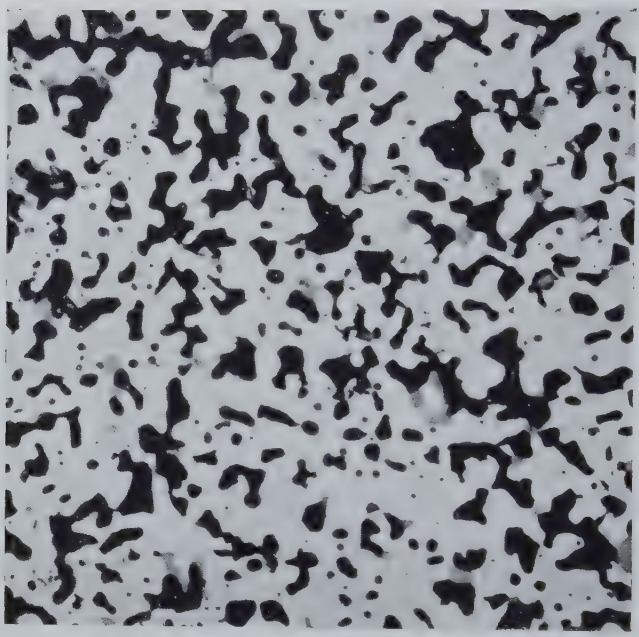


Abb. 10. Probe K 2150 B. 500× vergrößert. $MoSi_2$ von stöchiometrischer Zusammensetzung mit Äthylsilicat gemischt. 5 min bei 1650—1700° C in Wasserstoff geglüht. Mo_5Si_3 ist grau

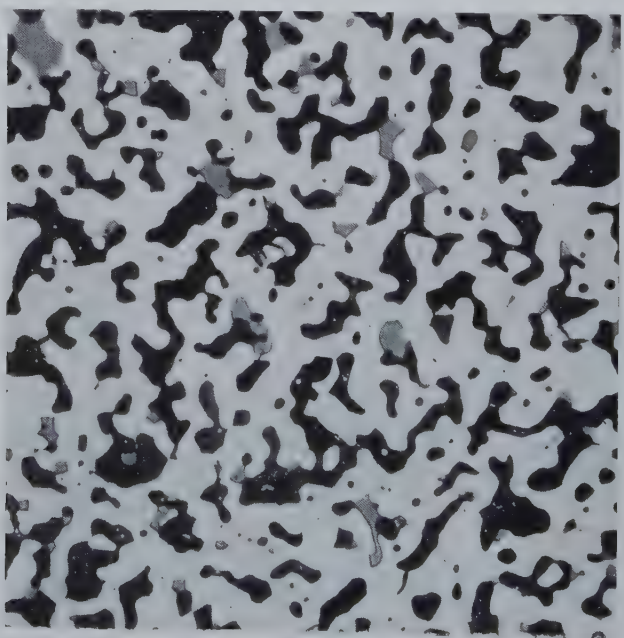


Abb. 11. Probe K 2149 B. 500× vergrößert. Behandelt wie K 2150 B, aber bei 1700—1750° C geglüht

Es wurden auch Mikrobilder des Gefüges der Proben K 2149 B und K 2150 B aus Gruppe A (Tab. 2) aufgenommen, die in Abb. 10 und 11 reproduziert sind. Mo_5Si_3 ist hier mit dem Ätzmittel nach *Murakami* (10 g $K_3Fe(CN)_6$, 10 g NaOH und 100 cm^3 Wasser) dunkelgrau gefärbt worden. $MoSi_2$ ist hell, und die schwarze Phase besteht aus Bindemittelresten (hauptsächlich SiO_2).

Schlußfolgerungen

Aus den Versuchen geht hervor, daß die zulässige Abweichung des Si-Gehaltes in $MoSi_2$ vom stöchiometrischen Wert — 36,9% Si — geringer als 1% sein muß, wenn nicht Mo_5Si_3 gleichzeitig mit $MoSi_2$ auftreten soll. Eine genaue Bestimmung dieser Grenze ist nicht möglich gewesen; doch da bei den verschiedenen Proben keine Veränderung der relativen Intensitäten der Röntgenreflexe und keine Verschiebung der Gitterebenenabstände größer als 0,008% bis zu einem Si-Gehalt im Silicid von 36,9% hat festgestellt werden können, ist es wahrscheinlich, daß das Homogenitätsgebiet sich viel weniger als 1% Si in diesen Bereich (36,0—36,9% Si) erstreckt.

Ein Glühen in Wasserstoff bei hoher Temperatur hat das Homogenitätsgebiet wie auch die Kristallstruktur der $MoSi_2$-Phase nicht meßbar beeinflußt, weder bei An- noch bei Abwesenheit von SiO_2.

Anhang

Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate auf die Analysendaten und die Intensität einer Mo_5Si_3-Röntgenlinie zur Bestimmung der unteren Grenze des Si-Gehalts im Homogenitätsgebiet von $MoSi_2$.

Es war beabsichtigt, den Si-Gehalt in Siliciden zu bestimmen, bei dem die Mo_5Si_3-Phase bei weiterer Zunahme des Si-Gehalts verschwinden würde. Dieser Si-Gehalt muß mit der unteren Grenze des Si-Gehalts im Homogenitätsgebiet des $MoSi_2$ identisch sein. Für diese Untersuchung wurden einige Proben mit Si-Gehalten von 20—40% im Silicid vorbereitet, wobei der Rest aus Mo bestand. Die Einwaagen, Glühtemperaturen und Analysen gehen aus Tab. 3 hervor. Einerseits wurde der Gesamtgehalt an Si und der Prozentgehalt an Oxyd bestimmt, woraus die Analyse des Silicides berechnet werden konnte. (In einigen Fällen wurde die Si-Analyse an Proben durchgeführt, die zunächst durch Ausziehen mit HF von Oxyden befreit wurden.) Andererseits wurde die Intensität eines Mo_5Si_3-Reflexes in den Röntgenogrammen der Proben gemessen.

Hierauf kann die Methode der kleinsten Quadrate angewandt werden. Dazu muß zunächst der Zusammenhang zwischen dem Si-Gehalt der Silicide und den Intensitäten der Mo_5Si_3-Reflexe ermittelt und in einer Form dargestellt werden, die sich für die Auswertung nach der Methode

Tabelle 3. Unterlagen für die Bestimmung der unteren Grenze des Si-Gehaltes im Existenzgebiet des $MoSi_2$

Probe Nr.	Si-Einwaage im Silicid Rest Mo %	Montmorillonit-Einwaage, als gebrannt gerechnet %	Glühtemperatur in Wasserstoff 5 min °C	Analyse nach dem Glühen: Gesamt-% Si	Analyse nach dem Glühen: Oxydgehalt ξ %	Si-Gehalt im Silicid gemäß der Analyse σ %	Intensität der Röntgenlinie	Korrigierte Intensität der Mo_5Si_3-Linien für verschiedene α-Werte: α = 34,0%	α = 35,5%	α = 36,9%	α = 38,5%
K 1433A	33,0	0	1500	32,7	3,8	32,7	—	—	—	—	—
K 1434A	34,0			33,3	3,6	33,2	—	—	—	—	—
K 1435A	34,5			33,6	2,0	33,2	33,5	8,8	9,3	9,8	10,4
K 1436A	35,0			34,2	2,9	33,7	23,5	6,1	6,5	6,9	7,3
K 1437A	35,5			34,8	1,7	34,5	18,0	4,7	5,0	5,3	5,6
K 1438A	36,0			35,4	2,5	34,9	16,0	4,3	4,6	4,8	5,1
K 1439A	36,5			36,0	1,7	35,7	4,0	1,0	1,0	1,1	1,2
K 1440A	37,0			36,4	1,7	36,1	4,0	1,1	1,1	1,2	1,3
K 1441A	38,0			36,9	3,8	36,9	0,0	—	—	—	—
K 1442A	39,0			38,4	3,2	38,4	0,0	—	—	—	—
K 1433B	33,0	~9		32,2	17,0	32,1	—	—	—	—	—
K 1434B	34,0			33,0	10,1	32,8	40,0	12,2	13,8	13,8	14,7
K 1435B	34,5			33,6	12,3	33,4	36,2	12,2	13,0	13,7	14,5
K 1436B	35,0			33,7	12,0	33,5	32,5	10,8	11,5	12,2	12,9
K 1437B	35,5			34,2	12,2	34,0	26,2	8,8	9,4	9,9	10,5
K 1438B	36,0			35,2	10,8	35,2	24,7	8,4	8,9	9,4	9,9
K 1439B	36,5			35,4	12,2	35,4	9,0	3,1	3,3	3,5	3,7
K 1440B	37,0			35,5	11,0	35,5	4,0	1,3	1,4	1,5	1,6
K 1441B	38,0			36,3	11,2	36,7	—	—	—	—	—
K 1442B	39,0			37,0	11,5	37,0	—	—	—	—	—
K 1439BB1	36,5		1700	33,0	3,7	32,5	60,8	16,5	17,5	18,5	19,6
K 1439BB2	36,5			33,0	3,7	32,5	54,5	14,8	15,7	16,6	17,6
K 1485AA	24,0	0	1500	22,6	1,4	22,2	131,1	29,2	31,3	33,2	35,4
K 1486AA	27,0			26,0	0,8	25,8	107,0	24,7	26,4	27,9	29,7
K 1487AA	30,0			29,7	1,6	29,4	65,5	16,2	17,3	18,2	19,3
K 1485AB	24,0		1700	22,6	1,0	22,3	149,0	33,0	35,5	37,5	40,0
K 1486AB	27,0			25,4	0,8	25,2	117,0	27,8	28,6	30,3	32,2
K 1487AB	30,0			28,1	2,2	27,6	82,0	20,1	21,4	22,6	24,0
K 1485BA	24,0	~9	1500	22,5	4,3	21,9	143,5	34,4	36,9	39,2	41,8
K 1486BA	27,0			25,4	6,3	24,8	111,0	29,3	31,3	33,2	35,3
K 1487BA	30,0			28,8	4,4	28,6	80,0	20,9	22,3	23,6	25,1
K 1485BB	24,0			20,8	4,1	20,2	155,0	36,1	38,8	41,3	44,1

der kleinsten Quadrate eignet. Dieser Zusammenhang kann wie folgt geschrieben werden:

$$\sigma = -kx + \alpha; \tag{1}$$

Hierin sollen σ und x für eine Anzahl Proben bekannt sein und k und α nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt werden. σ ist der Si-Gehalt im Silicid und x ist die korrigierte Intensität des Mo_5Si_3-Reflexes. σ wird durch Analyse nach der Formel

$$\sigma = \frac{c_{Si} - \gamma\,\xi}{1 - \xi};$$

gefunden.

ξ = Oxydgehalt in der Probe
c_{Si} = Totaler Si-Gehalt
γ = Si-Gehalt im Oxyd

In den Fällen, in denen den Proben Montmorillonit zugesetzt worden war, wurde $\gamma = 0{,}35$, in anderen Fällen $= 0{,}5$ gesetzt.

α ist der gesuchte Grenzgehalt an Si
k ist die Proportionalitätskonstante in der Gleichung

$$z = k\,I; \tag{2}$$

wobei z den Volumenbruch an Mo_5Si_3 in der Röntgenprobe darstellt.

Bei den Intensitätsmessungen wurde die Probe zu Pulver zerkleinert und in der Fixtur eines Philips-Norelco Röntgen-Apparates eben montiert. Der Packungsgrad des Pulvers wurde dabei in allen Proben gleich angenommen. I ist die Intensität der Mo_5Si_3-Reflexe in willkürlicher Einheit. Zwischen I und z soll Proportionalität bestehen.

Im folgenden wird die Gleichung (1) näher untersucht. Es bedeuten:

P = Volumenbruch von Mo_5Si_3 im Silicid
η = Volumenbruch an Oxyd
β = Maximaler Si-Gehalt in homogenem Mo_5Si_3 (14,9%)
ρ_{ox} = Spezifisches Gewicht des Oxyds (2,50 g/cm³)
ρ_{12} = Spezifisches Gewicht von $MoSi_2$ (6,22 g/cm³)
ρ_{53} = Spezifisches Gewicht von Mo_5Si_3 (8,22 g/cm³)

Wir beginnen mit Gleichung (2). Die Korrektion für das vorhandene Oxyd ergibt:

$$P = \frac{k\,I}{1 - \eta} \tag{2a}$$

Der Si-Gehalt im Silicid wird ausgedrückt durch

$$\sigma = \frac{\beta\,P\,\rho_{53} + \alpha\,(1 - P)\,\rho_{12}}{P\,\rho_{53} + (1 - P)\,\rho_{12}};$$

Durch Einsetzen von P ergibt sich (2 a):

$$\sigma = \frac{\beta \frac{kI}{1-\eta}\rho_{53} + \alpha\left(1 - \frac{kI}{1-\eta}\right)\rho_{12}}{\frac{kI}{1-\eta}\rho_{53} + \left(1 - \frac{kI}{1-\eta}\right)\rho_{12}};$$

Nun ist indessen der Gewichtsanteil an Oxyd bekannt, nicht dessen Volumenanteil. Es ist

$$\xi = \frac{\eta\rho_{ox}}{\eta\rho_{ox} + z\rho_{53} + (1-\eta-z)\rho_{12}} =$$

$$= \frac{\eta\rho_{ox}}{\eta\rho_{ox} + kI\rho_{53} + (1-\eta-kI)\rho_{12}};$$

Aufgelöst nach η erhält man

$$\eta = \frac{kI(\rho_{53}-\rho_{12}) + \rho_{12}}{\rho_{12} - \rho_{ox} + \frac{\rho_{ox}}{\xi}};$$

Einsetzen in σ ergibt

$$\sigma = -k \cdot \frac{I}{1-\xi}\left[\alpha - \beta\frac{\rho_{53}}{\rho_{12}} + \sigma(1-\xi)\left(\frac{\rho_{53}}{\rho_{12}} - 1\right) + \right.$$
$$\left. + \xi\rho_{53}\left\{\alpha\left(\frac{1}{\rho_{ox}} - \frac{1}{\rho_{53}}\right) - \beta\left(\frac{1}{\rho_{ox}} - \frac{1}{\rho_{12}}\right)\right\}\right] + \alpha; \qquad (3)$$

Durch Vergleich mit (1) erhält man

$$x = \frac{I}{1-\xi}\left[\alpha - \beta\frac{\rho_{53}}{\rho_{12}} + \sigma(1-\xi)\left(\frac{\rho_{53}}{\rho_{12}} - 1\right) + \right.$$
$$\left. + \xi\rho_{53}\left\{\alpha\left(\frac{1}{\rho_{ox}} - \frac{1}{\rho_{53}}\right) - \beta\left(\frac{1}{\rho_{ox}} - \frac{1}{\rho_{12}}\right)\right\}\right]$$

Wie ersichtlich, enthält x leider eine Unbekannte, α. Wir können indessen α mit einer Genauigkeit von einigen Prozenten angeben und können einige α-Werte in x einsetzen. Danach kann man ein Diagramm zeichnen, das den nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmten Wert von α als Funktion des in x eingesetzten Wertes von α darstellt. In dem Punkt, in welchem die beiden α-Werte gleich sind, finden wir den α-Wert, der den Messungen entspricht. Tab. 4 verzeichnet die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten α-Werte für verschiedene Werte von α in x. Diese sind ebenfalls in Diagramm 3 zu finden. Es geht deutlich hervor, daß das Resultat nur wenig von dem in x eingesetzten α-Wert abhängt.

Die Untersuchung ergibt das Resultat, daß die Linie im Diagramm 2 folgender Gleichung entspricht:

$$\sigma = -0{,}00395\,x + 0{,}374;$$

σ bedeutet den Gewichtsanteil.

Der mittlere Fehler für α ist aus den Messungen zu $\pm$ 1,1% berechnet worden. Diese Schwankungen sind wahrscheinlich auf die Analysenwerte zurückzuführen, mit denen eine zufällige Variation dieser Größenordnung verbunden ist. Wir finden also

$$\alpha = (37{,}4 \pm 1{,}1)\%\ \text{Si}.$$

Tabelle 4. α-Werte, berechnet nach der Methode der kleinsten Quadrate für verschiedene Werte von α in x

α eingesetzt in x % Si	α nach der Methode der kleinsten Quadrate % Si
34,0	37,426
35,5	37,403
36,9	37,392
38,5	37,374

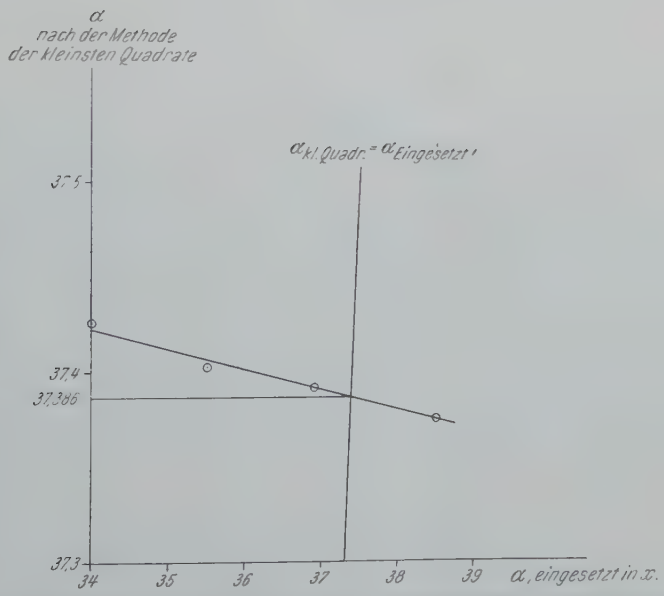


Diagramm 3. Graphische Bestimmung von α aus den Werten, erhalten nach der Methode der kleinsten Quadrate

Für die photographischen Röntgen-Aufnahmen, die Herr Professor *Brosset* in seinem Institut für anorganische Chemie an der Chalmers Technischen Hochschule in Göteborg hat machen lassen, danke ich ihm auch an dieser Stelle verbindlichst.

Untersuchungen über Phenthiazinderivate, 13. Mitt.:

Derivate des 10-(2′-Hydroxy-3′-amino-propyl)-phenthiazins

Von

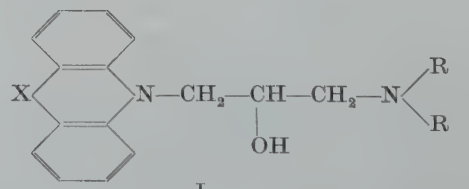
O. Hromatka, G. Stehlik und F. Sauter

Aus der Abteilung für Technische Chemie am Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 11. März 1960)

In Weiterführung unserer Arbeitsrichtung[1], die sich mit der Synthese von basisch substituierten Phenthiazinderivaten beschäftigt, war es seit längerer Zeit unsere Absicht, u. a. eine Substanzklasse der pharmakologischen Untersuchung zugänglich zu machen, die bei weitgehender struktureller Ähnlichkeit mit den bewährten 10-Aminoalkylphenthiazinderivaten zusätzlich eine Hydroxylfunktion im Alkylsubstituenten enthält. Dies war vor allem deswegen interessant, weil klinische Beobachtungen von *Hippius*[2] zeigen, daß bei Substitutionen am Ringgerüst nur quantitative Unterschiede, bei Veränderung der Seitenkette hingegen qualitative Differenzen zwischen den einzelnen Phenthiazin-präparaten auftreten.

Durch Verwendung von Epichlorhydrin war es uns möglich, in rationeller Weise zu Verbindungen der allgemeinen Formel I zu gelangen.



I

X = S, SO_2; $-NR_2 = N(C_2H_5)_2$, Piperidyl, Morpholyl etc.

[1] Letzte Mitt. dieser Reihe: *O. Hromatka, G. Stehlik* und *F. Sauter*, Mh. Chem. **81**, 107 (1960).

[2] *H. Hippius*, Zbl. Neurol. **145**, 168 (1958); Berl. Med. **9**, 49 (1958).

Die Substanzklasse war naturgemäß mittels der beiden folgenden Synthesewege darzustellen:

1. Reaktionsweg: Umsetzung von Phenthiazin-Na mit Epichlorhydrin und anschließende Reaktion des gewonnenen Zwischenproduktes mit der betreffenden Base.

2. Reaktionsweg: Umsetzung des betreffenden Amins mit Epichlorhydrin und anschließend mit Alkali zu entsprechenden basisch substituierten Epoxyden[3], welche nachfolgend mit Phenthiazin-Na Verbindungen der Formel I geben.

Wir haben die begonnenen Untersuchungen eingestellt, da in letzter Zeit *Morren* in belgischen Patenten[4] die Verbindungsklasse umfassend beschrieben hatte, wobei beide auch von uns verwendeten Reaktionswege zur Anwendung kamen. Ein Vertreter der Reihe wurde in der Zwischenzeit auch von der Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc[5] beschrieben.

Wir beschränken uns also in der vorliegenden Arbeit darauf, denjenigen Teil unseres experimentellen Materials bekanntzugeben, der nicht in den Publikationen von *Morren* enthalten ist, sondern eine Ergänzung des jetzt schon bekannten Materials darstellt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden, wenn nicht anders angegeben, nach *Kofler* bestimmt und sind korrigiert.

10-(2′-Hydroxy-3′-N-piperidyl-propyl)-phenthiazin

a) Aus 5,0 g Phenthiazin und 2,0 g $NaNH_2$ wurde in 50 ml absol. Toluol während 3 Stdn. bei Rückflußtemp. Phenthiazinnatrium hergestellt. Hierauf wurde in ½ Min. 3,0 ml Epichlorhydrin, gelöst in 7,0 ml absol. Toluol, zufließen gelassen, sofort 10,0 ml wasserfr. Piperidin, gelöst in 20,0 ml absol. Toluol, zugesetzt und 1 Stde. auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Äther verdünnt, mehrmals mit Wasser und anschließend mit n-HCl extrahiert. Aus den vereinigten sauren Extrakten wurde nach Klärung durch Ausäthern und Filtration durch Zusatz von 20proz. KOH die Base freigesetzt und mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des über K_2CO_3 getrockneten Äthers blieb eine ölige Rohbase zurück. Nach Umkristallisation aus Äthanol: 1,8 g Nadeln.

Zur Analyse mehrmals aus Äthanol umkristallisiert und bei 11 Torr über KOH getrocknet; farblose Nadeln, Schmp. 153—156°.

$C_{20}H_{24}N_2OS$. Ber. C 70,55, H 7,11, N 8,23.
Gef. C 70,60, 70,75, H 7,21, 7,23, N 8,24, 8,26.

---

[3] *O. Eisleb* (I. G. Farbenindustrie AG.) D.R.P. 473 219; Friedlaenders Fortschr. Teerfarb. **16**, 2836.

[4] *H. G. Morren*, Belg. Pat. 566 160 (15. 4. 1958); Chem. Abstr. **53**, 8171 h (1959); Belg. Pat. 561 875 (8. 4. 1958); Chem. Abstr. **53**, 8172 a, b (1959); Belg. Pat. 563 610 (30. 6. 1958); Chem. Abstr. **53**, 12319 c (1959).

[5] Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Brit. Pat. Nr. 809 635 (9. 11. 1954); Chem. Abstr. **53**, 7211 d (1959).

Hydrochlorid: Aus der Base mittels absol.-äthanol. HCl unter Zusatz von absol. Äther. Nach Umkristallisation aus Äthanol und Trocknen über $CaCl_2$ farblose, längliche Prismen vom Schmp. 192—194°.

$C_{20}H_{24}N_2OS \cdot HCl$. Ber. C 63,72, H 6,69, N 7,43, Cl 9,41.
Gef. C 63,52, H 6,82, N 7,24, Cl 9,56.
C 63,58, H 6,84, N 7,35, Cl 9,59.

Bei einem zweiten Darstellungsversuch unter denselben Bedingungen kristallisierte das Hydrochlorid in kleinen farblosen Drusen vom Schmp. 216°.

Gef. N 7,22, 7,28, Cl 9,44, 9,46.

Jodmethylat: 0,20 g Base, 10 ml Methanol und 2,0 ml Methyljodid wurden 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit absol. Äther versetzt und dadurch 0,27 g Rohprodukt ausgefällt. Nach Umkristallisation aus absol. Äthanol: schwach gelblich gefärbte Kristalle vom Schmp. 166—168°.

$C_{20}H_{24}N_2OS \cdot CH_3J$. Ber. C 52,28, H 5,64, J 26,31.
Gef. C 52,47, 52,64, H 5,72, 5,86, J 26,17, 26,27.

b) 26,0 g Phenthiazin wurden unter Rühren in 200 ml absol. Toluol gelöst und mit 7,0 g $NaNH_2$ 4½ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden während 15 Min. 9,2 g γ-Piperidinopropylenoxyd in 20 ml absol. Toluol zugetropft und nach dem Erkalten mit Benzol verdünnt. Normale Aufarbeitung lieferte nach Abdampfen des Äthers 20,4 g Rohbase, nach Umkristallisation aus Äthanol: 12,5 g Nadeln vom Schmp. 152—156°. Mischschmp. (1:1) mit nach a) hergestellter Base zeigte keine Depression.

10-(2′-Hydroxy-3′-N-morpholinyl-propyl)-phenthiazin

Aus 5,0 g Phenthiazin, 2,0 g $NaNH_2$ in 50 ml absol. Toluol gebildetes Natriumsalz wurde bei ca. 60° während ½ Min. mit einer Lösung von 3,0 ml Epichlorhydrin in 3 ml Toluol versetzt, anschließend mit 10,0 ml Morpholin in 5,0 ml absol. Toluol. Nach 1 Stde. Erhitzen unter Rückfluß wurde abgekühlt und mit Benzol versetzt. Normale Aufarbeitung lieferte 2,0 g Rohbase als grünlichgelbes Öl. Nach Destillation bei 160—166° Luftbadtemp. und 10^{-3} Torr: hellgelbes, sehr viskoses Öl.

$C_{19}H_{22}N_2O_2S$. Ber. C 66,63, H 6,48, N 8,18.
Gef. C 66,78, 66,81, H 6,33, 6,45, N 8,07, 8,20.

Hydrochlorid: Nach Umkristallisation aus absol. Äthanol und 6 Stdn. Trocknen bei 12 Torr und 78° über P_2O_5 farblose, prismatische Blättchen vom Zersp. 204—206° (im zugeschmolz. Röhrchen).

$C_{19}H_{22}N_2O_2S \cdot HCl$. Ber. C 60,22, H 6,12, Cl 9,36.
Gef. C 60,55, 60,71, H 5,84, 6,02, Cl 9,20, 9,27.

10-[2′-Hydroxy-3′-(N-methylpiperazinyl-N′)-propyl]-phenthiazin

Aus 5,0 g Phenthiazin und 2,0 g $NaNH_2$ in 50 ml absol. Toluol gebildetes Natriumsalz wurde mit einer Lösung von 3,0 ml Epichlorhydrin in 7,0 ml Toluol und anschließend mit 10,0 ml N-Methylpiperazin in 20 ml Toluol versetzt. Nach 1 Stde. Erhitzen unter Rückfluß und Abkühlen wurde mit 300 ml Äther verdünnt. Die normale Aufarbeitung lieferte 3,9 g Rohbase als dunkelgelbes Öl, welches bei 173—177° Luftbadtemp. und 10^{-3} Torr als hellgelbes, sehr viskoses Öl destillierte.

$C_{20}H_{25}N_3OS$. Ber. C 67,57, H 7,09, N 11,82.
Gef. C 67,64, 67,76, H 7,01, 7,16, N 11,67, 11,75.

Dihydrochlorid: Nach zweimaligem Umkristallisieren aus absol. Äthanol farblose Blättchen, welche nach 6 Stdn. Trocknen bei 11 Torr und 78° über P_2O_5 einen Zersp. von 226—229° (im zugeschmolz. Röhrchen) zeigten.

$C_{20}H_{25}N_3OS \cdot 2\,HCl \cdot {}^1/_3\,H_2O$. Ber. C 55,29, H 6,42, Cl 16,32.
Gef. C 55,55, H 6,42, Cl 16,02,
C 55,64, H 6,57, Cl 16,04.

Dijodmethylat: 1,35 g Base wurden mit 30 ml absol. Methanol und 2,0 ml Methyljodid 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration wurde mit absol. Äther gefällt und das ausgefallene Öl nach Abdekantieren des Lösungsmittels mit Essigester erwärmt, wobei das Jodid durchkristallisierte (Ausb.: 2,27 g); nach Umkristallisation aus 90proz. Äthanol: weiße Kristalle vom Zersp. 199—202°.

$C_{20}H_{25}N_3OS \cdot 2\,CH_3J$. Ber.: C 41,32, H 4,89, N 6,57.
Gef.: C 41,57, 41,60, H 4,80, 5,00, N 6,58, 6,59.

10-(2′-Hydroxy-3′-diäthylamino-propyl)-phenthiazin

a) Aus 20,0 g Phenthiazin und 10,5 g $NaNH_2$ in 200 ml absol. Toluol bereitetes Natriumsalz wurde rasch mit 9,0 ml Epichlorhydrin in 11,0 ml Toluol, anschließend mit 30,0 ml wasserfreiem Diäthylamin in 50 ml absol. Toluol versetzt und 3½ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde mit 1000 ml Benzol verdünnt und vorsichtig mit Wasser versetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 12,0 g Rohbase erhalten. Schmp. nach Umkristallisation aus Äthanol: 141—143°.

$C_{19}H_{24}N_2OS$. Ber.: C 69,47, H 7,37, N 8,53.
Gef.: C 69,57, 69,67, H 7,36, 7,50, N 8,55, 8,61.

b) Aus 10,0 g Phenthiazin und 4,0 g $NaNH_2$ in 150 ml Toluol bereitetes Natriumsalz wurde in 10 Min. mit 7,5 g γ-Diäthylamino-propylenoxyd in 30 ml Toluol versetzt. Nach Abkühlen wurde mit Benzol verdünnt und in analoger Weise aufgearbeitet. Ausb.: 15,2 g Rohbase vom Schmp. 136—141°. Nach Umkristallisation aus Äthanol 10,1 g farblose Nadeln der auch nach a) erhaltenen Verbindung.

Jodäthylat: 0,20 g Base wurden in 5,0 ml absol. Äthanol mit 1,0 ml Äthyljodid 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es wurde heiß filtriert und nach dem Erkalten mit absol. Äther versetzt. Das quartäre Salz kristallisierte in farblosen Nadeln. Ausb. 0,26 g. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus absol. Äthanol und Ätherzusatz farblose Nadeln, die nach 5 Stdn. Trocknen bei 12 Torr und 78° über P_2O_5 einen Schmp. von 212—214° zeigten.

$C_{19}H_{24}N_2OS \cdot C_2H_5J$. Ber.: C 52,06, H 6,03, J 26,20.
Gef.: C 52,11, 52,26, H 5,96, 5,99, J 26,03, 26,16.

10-(2′-Hydroxy-3′-N-piperidyl-propyl)-phenthiazin-9-dioxyd

3,0 g Phenthiazin-9-dioxyd wurden unter Erwärmen in 100 ml absol. Dioxan gelöst und nach Zusatz von 1,0 g $NaNH_2$ 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden 2,5 g γ-Piperidino-propylenoxyd in 30 ml absol. Toluol zugetropft und weitere 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig mit Wasser versetzt und im Vak. eingedampft.

Die Base wurde in 5proz. HCl gelöst, filtriert und nach Zusatz von NaOH mit Äther extrahiert. Die über K_2CO_3 getrocknete Ätherlösung gab nach Eindampfen 3,9 g zähes Öl, das bei 195—200° Luftbadtemp. und 10^{-3} Torr destillierte. Ausb.: 3,45 g.

$C_{20}H_{24}N_2O_3S$. Ber.: C 64,49, H 6,50, N 7,52.
Gef.: C 64,72, 64,88, H 6,73, 6,77, N 7,63, 7,64.

10-(2′-Hydroxy-3′-diäthylamino-propyl)-phenthiazin-9-dioxyd

Zu dem aus 5,0 g Phenthiazin-9-dioxyd und 1,5 g $NaNH_2$ in 100 ml absol. Toluol bereiteten Natriumsalz wurden 3,1 g γ-Diäthylamino-propylenoxyd in 15 ml Toluol zugesetzt und 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bei Zugabe von H_2O zur kalten Lösung kristallisierte die Base. Sie wurde in n-HCl gelöst und mit dem salzsauren Extrakt der Toluollösung vereint. Durch Fällung mit 10proz. KOH 7,55 g Base. Zur Analyse aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Prismen vom Schmp. 118—119°.

$C_{19}H_{24}N_2O_3S$. Ber.: C 63,31, H 6,71, N 7,77.
Gef.: C 63,52, 63,61, H 6,70, 6,77, N 7,93, 7,93.

Hydrochlorid: Aus absol. Äthanol und Äther farblose, prismatische Blättchen. Zur Analyse 6 Stdn. bei 11 Torr und 78° über P_2O_5 getrocknet. Schmp. 193—196°.

$C_{19}H_{24}N_2O_3S \cdot HCl$. Ber.: C 57,49, H 6,35, N 7,06.
Gef.: C 57,55, 57,62, H 6,30, 6,56, N 7,07, 7,07.

Sämtliche Analysen wurden von Herrn *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium des Anorganisch- und Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Wien ausgeführt.

Wir danken der Chemischen Fabrik Promonta G.m.b.H., Hamburg, für die Förderung dieser Arbeit.

Untersuchungen über Phenthiazinderivate, 14. Mitt.:

Phenthiazinyl-(3)-äthanolamine

Von

O. Hromatka, G. Stehlik und F. Sauter

Aus der Abteilung für Technische Chemie am Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien

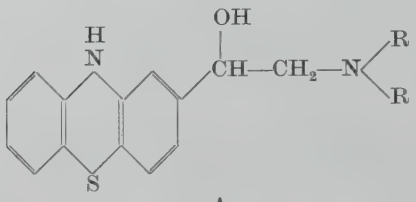
(Eingegangen am 11. März 1960)

Zum Zwecke eines pharmakologischen Vergleiches mit den früher hergestellten Hydroxyaminen in Stellung 10 des Phenthiazinringes wurde eine Anzahl von Verbindungen neu hergestellt, die einen Hydroxyaminsubstituenten in Stellung 3 tragen.

Während die basische Substitution von Phenthiazinen in Stellung 10 von zahlreichen Arbeitskreisen und auch von uns weitgehend abgewandelt wurde, liegen über die pharmakologische Wirkung von an den Benzolkernen basisch substituierten Phenthiazinen viel weniger Erfahrungen vor. Am interessantesten schien uns hier die Einführung von Substituenten in Stellung 3. Beispiele dieser Reihe sind in Form von 3-Aminoacylphenthiazinen in der Literatur beschrieben, da sie von *Burger* und *Clements*[1] auf der Suche nach Antioxydantien dargestellt wurden, während *Massie*, *Cooke* und *Hills*[2] einige Verbindungen mit basischer Substitution in 3-Stellung wie 1-(Phenthiazinyl-3)-äthylamin und 2-Amino-4-(phenthiazinyl-3)-thiazol zwecks Testung auf anticarcinogene und antibakterielle Eigenschaften synthetisierten.

Uns schien es dagegen besonders wünschenswert, ähnlich gebaute Verbindungen einer Untersuchung auf ihre Verwendbarkeit als Psychotherapeutica zuzuführen. Wir stellten daher Substanzen der folgenden allgemeinen Formel A her,

[1] *A. Burger* und *J. B. Clements*, J. Org. Chem. **19**, 1113 (1954).
[2] *S. P. Massie*, *I. Cooke* und *W. A. Hills*, J. Org. Chem. **21**, 1006 (1956).



A

da diese durch die gleichzeitige Anwesenheit einer Hydroxylgruppe und der basischen Substitution in der Seitenkette einen Vergleich mit den in der letzten Mitteilung dieser Reihe[3] beschriebenen Hydroxyaminoverbindungen in 10-Stellung des Phenthiazins ermöglichen.

Als Ausgangsmaterial diente 3-(α-Hydroxy-β-chlor-äthyl)-phenthiazin, das auf folgendem Wege leicht zugänglich war: Acetylierung von Phenthiazin zu 10-Acetyl-phenthiazin[4], *Friedel-Crafts*-Reaktion mit Chloracetylchlorid nach *Burger* und *Clements*[1] zu 3-Chloracetyl-10-acetyl-phenthiazin mit nachfolgender Entacetylierung mittels conc. HCl in Eisessig zu 3-Chloracetyl-phenthiazin, welches zu 3-(α-Hydroxy-β-chlor-äthyl)-phenthiazin reduziert wurde. Dabei gibt $LiAlH_4$ nach *Burger* und *Clements*[1] nur geringe Ausbeuten, dagegen die *Meerwein-Ponndorf*-Reduktion nach *Massie*, *Cooke* und *Hills*[2] über 70% d. Th.

3-(α-Hydroxy-β-chlor-äthyl)-phenthiazin wurde nun mit Methylamin, Dimethylamin, Diäthylamin, Di-n-propylamin, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin und N-Methylpiperazin umgesetzt und lieferte die Verbindungen der allgemeinen Formel A in sehr guter Ausbeute.

Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden, wenn nicht anders angegeben, nach *Kofler* bestimmt und sind korrigiert. Die Zersetzungspunkte im zugeschmolzenen Röhrchen wurden im Schmelzpunktsapparat nach *Kubiczek* und *Schrecker*[5] bestimmt. Die Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzte Phenthiazinkomponente.

Zum leichteren Verständnis der folgenden Tabellen wird vorerst die Herstellung von Verbindung II genauer beschrieben:

3-(α-Hydroxy-β-dimethylamino-äthyl)-phenthiazin (II)

6,0 g 3-(α-Hydroxy-β-chlor-äthyl)-phenthiazin und 16,2 ml wasserfr. Dimethylamin wurden im verschlossenen Gefäß 28 Tage im Eiskasten bei ca. — 3° C belassen und hierauf das überschüssige Dimethylamin abdestilliert. Das zurückgebliebene, dunkelbraune, sehr zähe Öl wurde mit verd. HCl

---

[3] Letzte Mitt. dieser Reihe: *O. Hromatka*, *G. Stehlik* und *F. Sauter*, Mh. Chem. **91**, 426 (1960).

[4] *A. Bernthsen*, Ann. Chem. **230**, 95 (1885).

[5] *G. Kubiczek* und *A. Schrecker*, Chem. Fabrik **12**, 54 (1939).

(1:50) in Lösung gebracht und durch Filtration und nachfolgendes Ausschütteln mit wenig Äther von Trübungen befreit. Die braune Lösung wurde bei gleichzeitigem Schütteln mit Äther mit 20proz. KOH alkalisch gemacht. Die vereinigten Ätherextrakte wurden über K_2CO_3 getrocknet, filtriert und im Vak. eingedampft. 5.91 g Rohbase, ein bräunliches, hochviskoses Öl, wurden mit Aceton in ein Kugelrohr gebracht und bei 10^{-2} Torr und 185 bis 190° Badtemp. destilliert. Ausb.: 5,34 g eines hellgelben, hochviskosen Öles, das langsam durchkristallisierte.

Für die Analyse wurde die Base aus absol. Äthanol umkristallisiert und gab gelbliche Kristalle vom Schmp. 128 –130° (nach 3 Stdn. Trocknen bei 11 Torr und 78° über P_2O_5).

Hydrochlorid: Die Base wurde in wenig absol. Äthanol gelöst, mit absol. äthanol. HCl auf pH 2 gebracht und das Hydrochlorid mit absol. Äther gefällt. Zur Analyse 15 Stdn. bei 80° und 11 Torr über P_2O_5 getrocknet: weißes Kristallpulver vom Zersp. 207 bis 209° (im zugeschmolzenen Rohr).

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen

Nr.	—N(R)(R)	Basen Schmp. °C	Basen Sdp.*	Hydrochlorid Schmp. °C	Jodmethylat Schmp. °C
I	—NH·CH_3	208—210	170—180 10^{-3} (a)	—	—
II	—N(CH_3)$_2$	128 –130 (b)	185—190 10^{-2}	207—109 (Zersp. i. zugeschm. Rohr)	260—262 (Zersp. i. zugeschm. Rohr (c)
III	—N(C_2H_5)$_2$	(d)	200/10^{-3}	187—192 (Zersp.)	—
IV	—N(n-C_3H_7)$_2$	205	185—190 10^{-3}—10^{-4}	212—214 (Zersp.) (e)	—
V	—N⟨ ⟩	147—150	200—215 10^{-3}—10^{-4}	196—204 (Zersp.) (f)	218—220 (geringe Zers.) (g)
VI	—N⟨⟩	164—169 (h)	200—210 10^{-3}	244—246 (Zersp.) (i)	—
VII	—N⟨⟩O	148—150	—	—	—
VIII	—N⟨⟩N—CH_3	160—161	190—195 10^{-3}—10^{-4}	213—214 (Zersp.) (j)	—

* Luftbadtemp. in °C/Druck in Torr.
a) Sublimation.
b) Aus absol. Äthanol.
c) Farblose, dünne Blättchen.
d) Viskoses Öl.
e) Mit ⅓ H_2O.
f) Rohhydrochlorid in wenig Wasser gelöst, mit absol. Äthanol und absol. Äther gefällt.
g) Farblose, rhombische Blättchen aus 50 proz. Äthanol.
h) Nach mehrfacher Umfällung aus Benzol-Benzin.
i) Mit 1/6 H_2O.
j) Mit 1/8 H_2O.

Tabelle 2. Reaktionsbedingungen

Nr.	Halogenid in g	Lösg.-m.**	ml	Base	ml	g K_2CO_3	Dauer	Temp.	Ausbeute g	Ausbeute % d.
I	4,0	D	50	25proz. wäßr. CH_3NH_2-Lösung	50	—	10 Tage* dann 16 Stdn.	Raumtemp. 90°	2,5	63
	10,0	D	80		80	—	32 Stdn.*	90°	9,1	92
II	6,3	D	—	$(CH_3)_2NH$ wasserfr.	16,2	—	28 Tage	— 3°	5,91	91
III	5,0	D	20	$(C_2H_5)_2NH$ wasserfr.	20	—	57 Stdn.	Rückflußtemp.	4,8	84
	5,0	T	60	$(C_2H_5)_2NH$ wasserfr.	5,0	—	20 Stdn.	Rückflußtemp.	3,0	53
IV	2,5	D	60	$(n\text{-}C_3H_7)_2NH$	2,5	4,0	24 Stdn.	Rückflußtemp.	2,4	77
V	5,0	T	60	Pyrrolidin	5,0	—	12 Stdn.	Rückflußtemp.	4,8	85
VI	4,65	—	—	Piperidin	22	—	40 Stdn.	100°	4,8	87
	5,0	T	60	Piperidin	5,0	—	12 Stdn.	Rückflußtemp.	3,6	61
VII	1,0	—	—	Morpholin	15	—	27 Stdn.	100°	1,0	84
VIII	1,6	—	—	N-Methylpiperazin	10	—	20 Stdn.	100°	1,8	91
	5,0	T	60	N-Methylpiperazin	5,0	—	15 Stdn.	Rückflußtemp.	3,9	63

* Im Autoklaven.
** D = Dioxan.
T = absol. Toluol.

Tabelle 3. Mikroanalysen

Nr.			Ber.	Gef.
I	Base	$C_{15}H_{16}N_2OS$	C 66,14 H 5,92 N 10,29	C 65,72, 65,79 H 5,68, 5,73 N 9,80, 9,81
II	Base	$C_{16}H_{18}N_2OS$	C 67,10 H 6,34 N 9,78	C 67,09, 67,27 H 6,31, 6,44 N 9,68, 9,70
	Hydrochlorid	$C_{16}H_{18}N_2OS \cdot HCl$	C 59,52 H 5,93 O 4,96	C 59,75, 59,86 H 6,00, 6,08 O 5,15, 5,17

Nr.			Ber.	Gef.
	Jodmethylat	$C_{16}H_{18}N_2OS \cdot CH_3J$	C 47,67	C 47,75, 47,91
			H 4,94	H 4,98, 5,02
			J 29,63	J 29,60, 29,81
III	Base	$C_{18}H_{22}N_2OS$	C 68,75	C 68,56
			H 7,05	H 6,86
			N 8,91	N 8,96
	Hydrochlorid	$C_{18}H_{22}N_2OS \cdot HCl$	C 61,61	C 61,68, 61,72
			H 6,61	H 6,48, 6,64
IV	Base	$C_{20}H_{26}N_2OS$	C 70,13	C 70,27, 70,39
			H 7,65	H 7,37, 7,51
			N 8,18	N 7,99, 8,12
	Hydrochlorid	$C_{20}H_{26}N_2OS \cdot$	C 62,89	C 62,84, 62,95
		$\cdot HCl \cdot 1/3\ H_2O$	H 7,21	H 7,15, 7,22
			O 4,89	O 4,99, 5,03
V	Base	$C_{18}H_{20}N_2OS$	C 69,19	C 69,25, 69,33
			H 6,54	H 6,55, 6,68
			N 8,97	N 8,86, 8,99
	Hydrochlorid	$C_{18}H_{20}N_2OS \cdot HCl$	C 61,96	C 61,70, 61,73
			H 6,07	H 5,82, 6,03
	Jodmethylat	$C_{18}H_{20}N_2OS \cdot CH_3J$	C 50,22	C 50,20, 50,34
			H 5,10	H 5,10, 5,14
			J 27,93	J 27,93, 28,02
VI	Base	$C_{19}H_{22}N_2OS$	C 69,90	C 70,15, 70,16
			H 6,79	H 6,64, 6,83
			N 8,58	N 8,40, 8,44
	Hydrochlorid	$C_{19}H_{22}N_2OS \cdot$	C 62,36	C 62,48, 62,54
		$\cdot HCl \cdot 1/6\ H_2O$	H 6,43	H 6,26, 6,34
			O 5,10	O 5,10, 5,23
VII	Base	$C_{18}H_{22}N_2O_2S$	C 65,83	C 65,89, 65,93
			H 6,14	H 5,99, 6,02
			N 8,53	N 8,53, 8,53
VIII	Base	$C_{19}H_{23}N_3OS$	C 66,83	C 66,91, 67,11
			H 6,79	H 6,60, 6,73
			N 12,31	N 12,37, 12,41
	Hydrochlorid	$C_{19}H_{23}N_3OS \cdot 2\ HCl \cdot$	C 54,77	C 54,71, 54,78
		$\cdot 1/8\ H_2O$	H 6,11	H 6,22, 6,33
			N 10,09	N 9,59, 9,72
			O 4,32	O 4,31, 4,35

Sämtliche Analysen wurden von Herrn *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium des Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Wien ausgeführt.

Der Chemischen Fabrik Promonta Ges.m.b.H., Hamburg, danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Untersuchungen über den Einfluß der Infektion mit Tabakmosaikvirus auf den Nucleinsäuregehalt von Nicotiana tabacum

Von

H. Altmann*, M. Wald und L. Sverak**

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien und der Biologischen Forschungsabteilung der Österreichischen Stickstoffwerke A. G., Linz

(Eingegangen am 31. März 1960)

Junge Pflanzen von Nicotiana tabacum wurden mit Tabakmosaikvirus (TMV) infiziert und die Konzentration an pufferlöslicher und an pufferunlöslicher Pflanzen-Nucleinsäure zu verschiedenen Zeiten nach der Infektion bestimmt.

In der Fraktion der pufferlöslichen Pflanzen-Nucleinsäure (DNS und RNS) konnten keine mit der TMV-Infektion zusammenhängenden Konzentrationsänderungen festgestellt werden. Hingegen wird in der pufferunlöslichen Fraktion eine beträchtliche Verminderung an RNS gefunden. In dieser Fraktion bleibt die Konzentration an DNS mit der Dauer der Virusinfektion annähernd konstant. Es ist daher wahrscheinlich, daß die pufferunlösliche RNS zumindest einen Teil des für die Synthese der Virusnucleinsäure notwendigen Materials liefert.

Einleitung

Da die Viren offenbar außerhalb der lebenden Zelle keinen eigenen Stoffwechsel haben, wie besonders eindrucksvoll Versuche mit Radiokohlenstoff zeigen konnten[1], ist es zum Verständnis des Mechanismus der Virus-Synthese unerläßlich, die durch die Virusinfektion bewirkten Veränderungen im Stoffwechsel des Wirtes kennenzulernen. Im Laufe der

* Österr. Studienges. f. Atomenergie, Wien.

** Institut für Kernforschung der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Warschau.

[1] *E. Broda, G. Wüstinger* und *H. Schönfellinger*, Naturwiss. **43**, 305 (1956).

letzten Jahre konnte in einer großen Anzahl von Arbeiten gezeigt werden, daß die Virusinfektion durchaus meßbare Veränderungen in den physiologischen Prozessen des Wirtes bewirkt[2]. Besonderes Interesse kommt dabei dem Nucleinsäurestoffwechsel zu, da eindeutig bewiesen werden konnte, daß die Nucleinsäure (NS) die genetisch bestimmende Rolle bei der Vermehrung der Viren, z. B. des Tabakmosaikvirus (TMV) spielt[3, 4]. Aus diesem Grunde sind besonders im Nucleinsäurestoffwechsel des Wirtes Veränderungen zu erwarten.

Tatsächlich zeigen Untersuchungen an Blattscheiben von Nicotiana tabacum, welche in einer Nährlösung überlebend gehalten wurden, daß vom Infektionsvorgang mit TMV abhängige Veränderungen im Nucleinsäuregehalt feststellbar sind. Dabei unterscheiden die Autoren zwei Fraktionen von Nucleinsäure:

1. die pufferlösliche (vorwiegend cytoplasmatische) NS und
2. die pufferunlösliche (vorwiegend Kern-) NS[5]. Während der Gehalt an pufferunlöslicher NS keine von der TMV-Infektion abhängigen Veränderungen aufweist, zeigt der Gehalt an pufferunlöslicher NS (die übrigens ein sehr heterogenes Material ist) ein ausgeprägtes Maximum 4 Tage nach dem Zeitpunkt der Infektion. Später nimmt die Konzentration der pufferunlöslichen NS wieder ab.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch an von der Pflanze abgetrennten ganzen Blättern erhalten, welche in einer Nährlösung inkubiert worden waren[6].

Die genannten Arbeiten geben aber keineswegs die Verhältnisse in intakten Pflanzen wieder. Man muß bedenken, daß die TMV-Infektion von Nicotiana tabacum ein systemischer Vorgang ist, also nicht in der näheren Umgebung der Infektionsstelle lokalisiert bleibt und daß außerdem die Ausbreitung des Virus in der Pflanze nicht gleichmäßig vor sich geht[7]. Überdies wurde festgestellt, daß die Viruskonzentration schneller anwächst, wenn abgeschnittene Blätter in einer Nährlösung aufbewahrt werden, als wenn Blätter einer intakten Pflanze mit dieser Nährlösung besprüht werden[8].

Um nun die Verhältnisse „unter natürlichen Bedingungen" zu studieren, wurde in verschiedenen Zeitabständen jeweils der Nucleinsäuregehalt der gesamten Pflanze von Nicotiana tabacum (Var. White Burley)

---

[2] *C. A. Porter*, Adv. Virus Res. **6**, 75 (1959).
[3] *H. Fraenkel-Conrat* und *R. C. Williams*, Proc. Nat. Acad. Sci. Wash. **41**, 690 (1955).
[4] *A. Gierer* und *G. Schramm*, Z. Naturforsch. **11 b**, 138 (1956).
[5] *E. Basler* und *B. Commoner*, Virology **2**, 13 (1956).
[6] *T. Hirai*, Virology **6**, 732 (1958).
[7] Siehe *G. Schramm*, Biochemie der Viren, Springer, Berlin 1954.
[8] *E. Kassanis*, J. gen. Microbiol. **9**, 467 (1953).

nach der Infektion mit TMV bestimmt. Dabei wurden 4 Fraktionen unterschieden: a) die pufferlösliche RNS, b) die pufferlösliche DNS, c) die pufferunlösliche RNS und d) die pufferunlösliche DNS.

Experimenteller Teil

Im Glashaus gezogene, 6 Wochen alte Pflanzen wurden in üblicher Weise durch Aufrauhen der Blattoberfläche und Auftropfen einer TMV-Lösung infiziert; zu verschiedenen Zeiten nach der Infektion wurden die ganzen Pflanzen sorgfältig gewaschen, mit Filterpapier leicht getrocknet und wie folgt verarbeitet.

Die Pflanzen wurden in flüssiger Luft eingefroren, um die Zellen zu sprengen; danach wurden sie mit 80 ml eines vorgekühlten 0,1 m Phosphatpuffers von pH 7 bei ca. 4° homogenisiert. Der faserige Rückstand wurde auf einer Filternutsche abgesaugt und das Filtrat auf pH 4.6 gebracht, um den Großteil der in den Pflanzen enthaltenen Proteine und jener Nucleoproteine, die kein TMV sind, auszufällen. Die Flüssigkeit wurde einige Stunden lang im Kühlschrank stehen gelassen und der Niederschlag bei 4000 U/min [1] abzentrifugiert. Dann wurde die überstehende Lösung auf pH 3.4, den isoelektrischen Punkt des TMV, gebracht, über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen und das ausgefallene Virus abzentrifugiert.

Die „pH 4,6-Fraktion", die bei dieser Art der Aufarbeitung auch einen Großteil der Chloroplasten enthält — da diese nicht vorher durch Zentrifugieren abgetrennt wurden — wurde nun dreimal je 5 Min. mit Alkohol im Wasserbad erhitzt und jeweils nach Abkühlung zentrifugiert; anschließend wurde der Niederschlag noch mit Alkohol-Äther im Verhältnis 3:1 in der Hitze behandelt und mit Äther nachgewaschen. Auf diese Weise wurden die Farbstoffe und die Lipoide entfernt. Nach Vertreiben des Äthers wurde der Rückstand dreimal je 3 Min. mit je 20 ml einer heißen 1,5 m NaCl-Lösung extrahiert und jedesmal filtriert. Die Filtrate wurden vereinigt; in ihnen befinden sich die Polynucleotide der pufferlöslichen Fraktion.

Die Reinheit der so erhaltenen Polynucleotide wurde durch Aufnahme des UV-Spektrums dieser Lösung geprüft. Die Konzentration der „pufferlöslichen Pflanzen-Nucleinsäure" wurde aus der Extinktion bei 260 mμ mit Hilfe einer Eichkurve errechnet[9, 10]. Nun wurde die NaCl-Lösung mit 18 ml einer 5 n-NaOH-Lösung versetzt, so daß die gesamte Lösung in bezug auf NaOH ungefähr n war, und 72 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Dabei wurde die RNS zu Mononucleotiden abgebaut, während die DNS, die alkalistabil ist, in polymerer Form verbleibt. Nach der Hydrolyse wird mit verd. $HClO_4$ auf pH 2,5 eingestellt, ein Drittel des Volumens an Alkohol hinzugefügt und 1 Stde. lang im Kühlschrank stehen gelassen, wobei die DNS gemeinsam mit dem zum Teil unlöslichen $NaClO_4$ ausfällt, während die Hydrolyseprodukte der RNS in Lösung bleiben. Nach Abzentrifugieren wird der Niederschlag mit 10 ml einer 6proz. $HClO_4$ 2 Stdn. bei 90° erhitzt, um die DNS in Lösung zu bringen. Die nun gelöste DNS kann leicht durch Zentrifuguieren vom $NaClO_4$ getrennt werden. Die Konzentration der DNS wurde sowohl durch die Extinktion bei 260 mμ, wie auch durch die Indol-HCl-Reaktion nach *Ceriotti* bestimmt[11]. Beide Bestimmungsmethoden ergaben gute Übereinstimmung.

[9] *L. Sverak* und *A. Sikuler*, Mh. Chem. **89**, 774 (1958).
[10] *H. Altmann*, Dissertation, Univ. Wien 1959.
[11] *G. Ceriotti*, J. biol. Chem. **214**, 59 (1955).

Die „pufferunlösliche Pflanzen-Nucleinsäure" wurde aus dem nach Abfiltrieren des Phosphatpuffers verbliebenen faserigen Rückstand in analoger Weise wie die pufferlösliche NS – also durch NaCl-Extraktion nach Behandlung mit Alkohol und Alkohol-Äther – gewonnen. Die mit NaCl-Lösung extrahierten Polynucleotide wurden analog wie jene der pufferlöslichen Fraktion behandelt.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwar DNS und RNS getrennt bestimmt, doch konnte zwischen Pflanzen-RNS und „frei" vorhandener TMV-RNS[12] nicht unterschieden werden. Dies gilt vor allem für die Fraktion der pufferunlöslichen Pflanzen-NS, da angenommen wird, daß die Virusnucleinsäure in Kernnähe synthetisiert wird[13]. Allerdings dürfte die aus dem bei der Infektion eingesetzten TMV stammende und die neu gebildete TMV-RNS an Zellbestandteile, die kein TMV-Protein sind, gebunden sein, da sie sonst pufferlöslich sein müßte.

Als Vergleichsmaterial dienten gleichartige gesunde Pflanzen, die in analoger Weise wie die infizierten aufgearbeitet wurden.

Ergebnisse

In der ersten Serie von Versuchen wurden nur das TMV und die pufferunlösliche NS untersucht. In diesem Falle wurde zwischen RNS und DNS nicht unterschieden, vielmehr wurden diese gemeinsam isoliert und ihre Summe auf Grund der Extinktion bei 260 mμ mit Hilfe einer Eichkurve bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Gehalt an pufferunlöslicher Pflanzen-Nucleinsäure (RNS und DNS) und an TMV — RNS zu verschiedenen Zeiten nach der Infektion

Pufferunlösliche Pflanzen-NS					TMV-Ribonucleinsäure		
Tage nach der Infektion	Pflanzenfrischgewicht (g)	Menge pufferunlöslicher Pflanzen-NS (mg)	μg Pflanzen-NS pro g Pflanzenfrischgewicht	Mittelwerte	Menge TMV-RNS mg	μg TMV-RNS pro g Pflanzenfrischgewicht	Mittelwerte
3,7	18,4	1,22	66,5	64,5	0,12	6,5	5,1
3,7	13,8	0,86	62,5		0,05	3,6	
9,0	11,2	0,35	31,3	31,3	0,07	6,3	6,3
12,0	10,5	0,40	38,0	39,0	0,06	5,7	8,9
12,0	10,0	0,40	40,0		0,12	12,0	
15,0	6,0	0,22	36,6	36,6	0,15	25,0	25,0
22,5	6,5	0,20	30,8	29,6	0,92	141,5	201,0
22,5	9,1	0,26	28,5		2,37	260,0	
30,0	17,5	0,39	22,3	19,5	1,56	89,3	111,2
30,0	7,2	0,12	16,7		0,96	133,0	

Die Menge an TMV-RNS wurde aus der Menge des Virus errechnet, wobei ein NS-Gehalt von 5,8% angenommen wurde.

[12] *G. W. Cochran* und *J. L. Chidester*, Virology **4**, 390 (1957).

[13] Siehe *G. Schramm*, Naturwiss. Rdsch. **11**, 475 (1958).

Der Gehalt an pufferunlöslicher NS, bezogen auf das Blatt-Frischgewicht, nimmt mit zunehmender Dauer der Virusinfektion merklich ab. 30 Tage nach der Infektion ist die NS-Konzentration, im Vergleich zu der Konzentration, die ca. 4 Tage nach der Infektion in der Pflanze enthalten war, auf ein Drittel abgesunken. Gleichzeitig nimmt der Gehalt an TMV-RNS stetig zu. Dieser Zusammenhang ist allerdings in den ersten Tagen nach der Infektion nicht deutlich ersichtlich, möglicherweise, weil zu diesem Zeitpunkt noch verhältnismäßig wenig TMV synthetisiert worden war.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Konzentration der gesamten Pflanzen-NS bestimmt, wobei die bei pH 4,6 ausgefallenen Nucleoproteine (und Proteine) gemeinsam mit der pufferunlöslichen Fraktion aufgearbeitet wurden (Tab. 2). Auch in diesem Falle wurden RNS und DNS gemeinsam bestimmt.

Tabelle 2. Gehalt an gesamter (pufferlöslicher und pufferunlöslicher (RNS und DNS) Pflanzen-NS zu verschiedenen Zeiten nach der Infektion

Pflanze Nr.	Tage nach der Infektion	Pflanzenfrischgewicht (g)	Menge NS (mg)	µg NS pro g Pflanzenfrischgewicht	Mittelwerte
1	3,7	8,6	1,30	156	136
2	3,7	6,5	0,77	117	
3	4,0	2,5	0,40	160	160
4	7,0	5,5	0,50	91	91
5	10,0	16,0	1,90	119	117
6	10,0	17,5	2,80	160	
7	10,0	9,5	0,68	72	
8	14,0	10,0	0,94	94	90
9	14,0	19,0	1,01	53	
10	14,0	9,7	1,19	123	
11	21,0	21,0	1,52	73	73
12	21,7	18,5	1,78	91	88
13	21,7	18,0	1,51	84	
14	30,0	15,3	0,90	59	59

Offenbar zeigt auch die Konzentration an gesamter Pflanzen-NS eine von der Infektionsdauer abhängige Verminderung, doch scheint die prozentuelle Abnahme etwas geringer zu sein als im Falle der pufferunlöslichen NS. 30 Tage nach der Infektion betrug die Konzentration an gesamter Pflanzen-NS noch fast 50% jener, die 4 Tage nach der Infektion gefunden worden war.

Die in Tab. 1 angegebenen Konzentrationen an Pflanzen-NS können nicht absolut mit den Werten der Tab. 2 verglichen werden, da die Versuchsreihen zu verschiedenen Jahreszeiten (Frühjahr bis Spätherbst)

durchgeführt wurden. Jedoch können beide Serien hinsichtlich der relativen Abnahme des Gehaltes an NS in Abhängigkeit von der seit der Infektion mit TMV verstrichenen Zeit durchaus miteinander verglichen werden.

Aus Parallelversuchen mit gesunden Pflanzen folgt, daß zwar der Gehalt an gesamter NS gesunder Pflanzen beträchtliche Schwankungen aufweist, doch kein systematischer Gang feststellbar ist (Tab. 3).

Die in den Tab. 1, 2 und 3 angeführten Ergebnisse weisen darauf hin, daß die pufferlösliche NS entweder eine wesentlich geringere Konzentrationsabnahme als die pufferunlösliche NS oder überhaupt keine Abnahme erfährt. Um diese Frage zu untersuchen, wurde in einer weiteren Versuchsserie die pufferlösliche und die pufferunlösliche NS gesondert bestimmt. In jeder dieser beiden Fraktionen wurden sowohl RNS wie DNS bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in

Tabelle 3. Gehalt an gesamter (pufferlöslicher und pufferunlöslicher RNS und DNS) Pflanzen-NS in gleichzeitig mit den infizierten Pflanzen verarbeiteten gesunden Pflanzen

Pflanze Nr.	Tage (entsprechend Tab. 2)	Pflanzenfrischgewicht (g)	Menge NS (mg)	µg NS pro g Pflanzenfrischgewicht	Mittelwerte
1	3,7	9,0	1,03	115	115
2	4,0	9,0	0,91	101	101
3	7,0	13,0	3,48	191	191
4	10,0	10,0	5,10	510	371
5	10,0	7,7	1,79	232	
6	14,0	6,7	0,53	79	180
7	14,0	6,8	1,92	282	
8	21,5	12,1	2,20	183	161
9	21,5	18,0	2,51	140	
10	30,0	14,8	2,62	177	177

den Tab. 4 und 5 zusammengestellt. Neben den infizierten Pflanzen wurden 4 gesunde gleichartige Pflanzen untersucht, von denen zwei 4 Tage nach der Infektion und zwei 14 Tage nach der Infektion der entsprechenden Vergleichspflanzen aufgearbeitet wurden. Daher sollen mit den Pflanzen Nr. 3 und 4 die Pflanzen Nr. 1, 2, 5 und 6, dagegen mit den Pflanzen Nr. 9 und 10 die Pflanzen Nr. 7, 8, 11 und 12 verglichen werden.

Wie aus Tab. 4 ersichtlich ist, bleibt die Konzentration an pufferunlöslicher NS (RNS + DNS) in den gesunden Pflanzen über einen Zeitraum von 14 Tagen konstant, während der Gehalt an pufferunlöslicher NS in den infizierten Pflanzen mit fortschreitender Infektionsdauer beträchtlich absinkt. Die DNS-Konzentration sowohl der gesunden wie auch der infizierten Pflanzen bleibt während der Versuchsdauer an-

nähernd konstant. Die RNS-Mengen in der pufferunlöslichen Fraktion weisen eine ausgeprägtere Konzentrationsverminderung auf.

Die analogen Werte für die Fraktion der pufferlöslichen Pflanzen-NS sind in Tab. 5 zusammengestellt. Die gesamte pufferlösliche Pflanzen-NS (RNS + DNS) weist im untersuchten Zeitabschnitt keine Konzentrationsabnahme auf. Das gleiche gilt für die RNS. Dagegen sinkt die

Tabelle 4. Gehalt an pufferunlöslicher DNS und RNS und an pufferunlöslicher Pflanzen-NS zu verschiedenen Zeiten nach der Infektion

			Gesamte Pufferunlösliche Pflanzen-NS			Pufferunlösliche DNS			Pufferunlösliche RNS		
Pflanze Nr.	Tage nach der Infektion	Pflanzenfrischgewicht (g)	Menge NS (mg)	µg NS pro g Pflanzenfrischgewicht	Mittelwerte	Menge NS (mg)	µg NS pro g Pflanzenfrischgewicht	Mittelwerte	Menge NS (mg)	µg NS pro g Pflanzenfrischgewicht	Mi
3*	0	53,0	14,50	274	330	1,74	33	38	12,76	241	2
4*	0	13,5	5,20	385		0,56	42		4,64	343	
9**	0	26,2	7,43	284	303	0,59	23	37	6,84	261	2
10**	0	14,1	4,54	322		0,70	50		3,84	272	
1	2	32,0	5,10	160	207	0,84	26	32	4,26	133	1
2	2	12,0	3,05	254		0,44	37		2,61	217	
5	4	33,5	6,76	202	220	1,07	32	32	5,69	170	1
6	4	10,5	2,49	238		ausgef.	ausgef.		1,63	155	
7	8	37,5	8,00	213	219	1,13	30	33	7,87	210	2
8	8	23,5	5,27	224		0,81	35		4,46	190	
11	19	28,3	3,10	109	143	0,37	13	22	2,83	100	1
12	19	19,5	3,45	177		0,61	31		2,84	145	

* Sind gesunde Pflanzen, die 4 Tage nach dem Zeitpunkt der Infektion untersucht werden.
** Sind gesunde Pflanzen, die 14 Tage nach dem Zeitpunkt der Infektion untersucht werden. (Die RNS wurde als Differenz aus der Menge der gesamten pufferunlöslichen Pflanzen-NS und der DNS errechnet.)

DNS-Konzentration sowohl in den gesunden wie auch in den infizierten Pflanzen gegen Ende der Untersuchungsperiode ab. Infolge der geringen Absolutmengen an DNS wirkt sich jedoch diese Verminderung nur unmerklich auf die Konzentration der pufferlöslichen Gesamt-NS aus.

Diskussion

Die folgende Diskussion bezieht sich ausschließlich auf die (polymeren) Nucleinsäuren der Pflanzen, da nur diese isoliert, gereinigt und bestimmt wurden. Natürlich wäre ein Vergleich der Konzentration von NS mit den entsprechenden Konzentrationen frei vorliegender Mono- und Oligonucleotide interessant und würde ein besser abgerundetes Bild

ergeben, doch bereitet die quantitative Isolierung und Reindarstellung niedriger Nucleotide aus Pflanzenmaterial noch große Schwierigkeiten.

Wie aus den Tab. 1 und 2 zu ersehen ist, nimmt die Konzentration an gesamter Pflanzen-NS mit fortschreitendem Viruswachstum systematisch ab, wobei die Pflanzen-NS immer mehr durch die Virusnucleinsäure „ersetzt" wird. Die Tab. 4 und 5 zeigen, daß die Verminderung

Tabelle 5. Gehalt an pufferlöslicher DNS und RNS und an pufferlöslicher Pflanzen-NS zu verschiedenen Zeiten nach der Infektion

nze r.	Tage nach der Infektion	Pflanzenfrischgewicht (g)	Gesamte pufferlösliche Pflanzen-NS: Menge NS (mg)	µg NS pro g Pflanzenfrischgewicht	Mittelwerte	Pufferlösliche DNS: Menge NS (mg)	µg MS pro g Pflanzenfrischgewicht	Mittelwerte	Pufferlösliche RNS: Menge NS (mg)	µg NS pro g Pflanzenfrischgewicht	Mittelwerte
*	0	53,0	17,30	326	353	3,00	56	56	14,30	270	298
*	0	13,5	5.14	380		0,76	56		4,38	325	
**	0	26,2	6,60	252	240	0,81	31	28	5,79	221	214
**	0	14,1	3.22	228		0,35	25		2.87	206	
	2	32,0	8,82	280	367	1,44	45	45	7,38	230	320
	2	12,0	5.45	454		0,54	45		4,91	409	
	4	33,5	9,57	286	320	1,95	58	58	7,62	228	251
	4	10,5	3.72	354		ausgef.	ausgef.		2.87	275	
	8	37,5	6,10	162	260	0,50	13	28	5,60	150	233
	8	23,5	8.40	358		1,00	43		7,40	315	
	19	28,3	10,80	383	345	0,85	30	22	9,95	350	322
	19	19,5	6,00	308		0,28	14		5,72	293	

* Sind gesunde Pflanzen, die 4 Tage nach dem Zeitpunkt der Infektion untersucht wurden.
** Sind gesunde Pflanzen, die 14 Tage nach dem Zeitpunkt der Infektion untersucht wurden.
(Die RNS wurde als Differenz aus der Menge der gesamten pufferlöslichen Pflanzen-NS und der DNS errechnet.)

der Konzentration an Pflanzen-NS auf die pufferunlösliche Fraktion beschränkt ist. Ähnliche Resultate sind bei Blattscheiben und Blättern gefunden worden, die in Nährlösung kultiviert worden sind, wobei allerdings 4 Tage nach der Infektion eine Erhöhung des Gehaltes an pufferunlöslicher NS im Vergleich zu gesunden Pflanzen festgestellt wurde[5]. An intakten Pflanzen konnte diese Erhöhung der Konzentration von Pflanzen-NS nicht gefunden werden.

Bemerkenswert ist ferner, daß auch die Konzentration an DNS in beiden Fraktionen — pufferlösliche und pufferunlösliche NS — mit fortschreitendem Viruswachstum eher geringer wird. Während aber in der pufferlöslichen Fraktion eine Verringerung der Konzentration der DNS

auch in den nichtinfizierten Pflanzen gefunden wird, ist die Konzentration an pufferunlöslicher DNS in den gesunden Pflanzen über den untersuchten Zeitraum konstant.

Die erhaltenen Ergebnisse stehen mit der Vorstellung in Einklang, daß die normale Pflanzen-NS zumindest teilweise das für die TMV-RNS-Synthese notwendige Material liefert. Jedoch ist wahrscheinlich, daß nicht die Pflanzen-NS in ihrer polymeren Form verwendet, sondern daß die Virus-NS de novo, d. h. aus niedermolekularen Bausteinen synthetisiert wird[10, 14, 15]. Offenbar spielt die pufferunlösliche Pflanzen-NS bei der TMV-RNS-Synthese eine wichtige Rolle.

Die Abnahme des Gehaltes an pufferunlöslicher NS kann entweder so gedeutet werden, daß diese NS teilweise abgebaut wird und die Bruchstücke zur Synthese der TMV-Nucleinsäure verwendet werden; für diese Vorstellung würde der Befund sprechen, daß virusinfizierte Tabakpflanzen eine erhöhte Ribonuclease-Aktivität aufweisen[16].

Eine andere Möglichkeit der Deutung des verminderten Gehaltes an pufferunlöslicher RNS besteht darin, daß durch die Virusinfektion die Synthese polymerer pflanzeneigener RNS gehemmt wird; dann wäre der in jedem lebenden System herrschende dynamische Gleichgewichtszustand in dem Sinne gestört, daß zwar der Abbau der Pflanzen-NS „normal" weiter vor sich geht, daß aber die Nachbildung von Pflanzen-NS zugunsten der TMV-RNS-Synthese herabgesetzt ist.

Welche der beiden genannten Vorstellungen nun tatsächlich zutrifft oder ob beide Mechanismen zusammenwirken, kann am besten mit Hilfe von radioaktiven Isotopen entschieden werden. Darüber soll gesondert berichtet werden[17].

Wir danken Herrn Prof. Dr. *E. Broda* für wertvolle Ratschläge.

[14] *H. J. Born* und *G. Schramm*, Arch. ges. Virusforsch. **2**, 461 (1943).
[15] *M. Staehelin*, Biochim. Biophys. Acta **29**, 43 (1958).
[16] *K. K. Reddi*, Biochim. Biophys. Acta **33**, 164 (1959).
[17] *M. Wald*, *H. Altmann* und *L. Sverak*, Mh. Chem. in Vorbereitung.

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate, 64. kurze Mitt.:

Über die Zinkchlorid-Backschmelze des 1,12-Dihydroxy-perylens

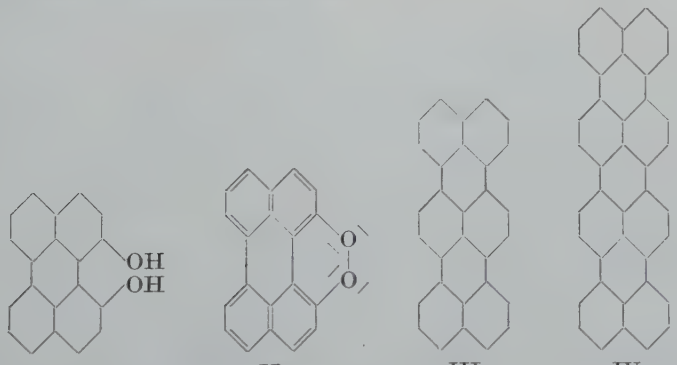
Von

A. Zinke, E. Zeschko und **R. Ott**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 2. April 1960)

Beim Erhitzen von 1,12-Dihydroxyperylen (I) mit wasserfreiem $ZnCl_2$ bildet sich nicht, wie zu erwarten wäre, ein Furoperylen, sondern neben Perylen eine Verbindung, der wegen ihrer Zusammensetzung sowie ihres Verhaltens und ihrer Entstehungsweise die Struktur II (Perylen-1,12-cycloperoxyd)[1] zugeschrieben wurde. Diese Bildungsreaktion wurde als Disproportionierung aufgefaßt. Später wiesen *R. Ott* und *A. Zinke*[2] darauf hin, daß die Entstehung des Furoperylens aus sterischen Gründen unwahrscheinlich ist.



I II III IV

[1] *A. Zinke, K. J. v. Schieszl* und *F. Hanus*, Mh. Chem. **67**, 196 (1936).
[2] Mh. Chem. **84**, 1132 (1953); Österr. Chemiker-Ztg. **55**, 156 (1954).

Ein Ringsystem der Struktur II ist durch den angegliederten sauerstoffhaltigen Sechsring interessant. Nach dem mit *Stuart-Briegleb*-Kalotten hergestellten Modell kann es ebenso wie Perylen selbst nicht vollkommen eben gebaut sein; der Heteroring ist geringfügig verdrillt. Die Verbindung ist auffallend beständig, der sauerstoffhaltige Ring wird schwer aufgespalten[1]. Diese Stabilität wird vielleicht durch Berücksichtigung der möglichen Elektronenverteilungen verständlich. Die beiden miteinander verknüpften Sauerstoffatome gehören einem Sechsring an, dem schon durch die beiden —C=C-Bindungen 4 π-Elektronen zukommen. Unter Mitwirkung von einem oder von je einem Elektronenpaar der Sauerstoffatome könnte sich bei dem Heteroring ein Mesomerieeffekt unter Beteiligung von 6 bzw. 8 π-Elektronen ergeben und somit ein aromatischer Bindungszustand eintreten[3].

Diese Überlegungen veranlassen uns, das Cycloperoxyd II eingehender zu untersuchen. Eine experimentelle Überprüfung der seinerzeitigen Angaben und Analysen erwies deren Richtigkeit. Wir ergänzten sie durch eine Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast*; die erhaltenen Werte stimmen gut mit dem für die Formel II berechneten überein.

Da das papierchromatographische Verfahren gestattet, den Ablauf einer Bildungsreaktion genauer zu verfolgen und die Entstehung von Nebenprodukten nachzuweisen, benützten wir es zur Untersuchung des Rohproduktes der obengenannten Synthese. Das erhaltene Papierchromatogramm ließ erkennen, daß neben Perylen und Cycloperoxyd drei weitere Verbindungen entstanden sind. Durch fraktionierte Sublimation gelang es, außer den schon seinerzeit gefaßten, Perylen und Cycloperoxyd (II), zwei weitere Verbindungen in kristallisierter Form zu isolieren. Bei Temperaturen über 420° sublimiert auch eine grünschillernde Substanz mit blauem Strich, die sich mit dem Quaterrylen Nr. 2 (IV) von *E. Clar*[4] identisch erwies. Infolge ihrer Schwerlöslichkeit scheint diese Verbindung im Papierchromatogramm nicht auf. Eines der oben angeführten, kristallisiert erhaltenen Produkte erwies sich durch das Ergebnis der Elementaranalyse als Kohlenwasserstoff (KW-A). Die zweite Verbindung (KW-B) konnten wir bisher nicht völlig frei von Sauerstoff erhalten, es dürfte sich jedoch auch bei dieser Substanz um einen Kohlenwasserstoff handeln. Die Ausbeuten an beiden Substanzen sind äußerst gering.

Wir versuchten festzustellen, ob diese Nebenprodukte sich primär aus I oder aus den zunächst entstehenden Verbindungen Perylen und II bilden. Versuche mit Perylen zeigen, daß es durch Erhitzen mit

[3] Über Versuche zur Darstellung aromatischer Siebenringsysteme mit einem Heteroatom und 8 π-Elektronen berichteten vor kurzem *R. Huisgen, E. Laschtuvka* und *F. Bayerlein*, Chem. Ber. **93**, 392 (1960).

[4] *E. Clar, W. Kelly* und *R. M. Laird*, Mh. Chem. **87**, 391 (1956).

wasserfreiem $ZnCl_2$ in ähnlicher Weise verändert wird wie in der $AlCl_3$-Backschmelze[4]. Die papierchromatographische Untersuchung des Rohproduktes, das beim Erhitzen von Perylen mit $ZnCl_2$ entsteht, ließ die Bildung von KW-A und KW-B erkennen, durch Sublimation konnte auch wieder Quaterrylen Nr. 2 (IV) isoliert werden. Analoge Versuche mit dem Cycloperoxyd II ergaben das unveränderte Ausgangsmaterial.

Das Cycloperoxyd bildet sich offenbar durch eine Dehydrierung. Diese erfolgt auch, wie wir festgestellt haben, beim Verbacken des 1,12-Dihydroxy-perylens mit $AlCl_3$, wobei auch hier Nebenprodukte, u. a. Perylen, entstehen.

Diese Befunde waren für uns der Anlaß, das nach der Vorschrift von *E. Clar* und Mitarb.[4] erhaltene Reaktionsprodukt der $AlCl_3$-NaCl-Backschmelze von Perylen papierchromatographisch zu untersuchen. Nach den genannten Autoren[4] bilden sich hierbei zwei verhältnismäßig leicht trennbare Kohlenwasserstoffe. Von diesen soll der schwerer flüchtige und schwerer lösliche im Gegensatz zu früheren Auffassungen *E. Clars*[5], die *A. Zinke, L. Pack* und *R. Ott*[6] berichtigten, das Quaterrylen IV (daher Nr. 2) sein. Einen Konstitutionsnachweis auf chemischem Wege erbringt er auch diesmal nicht, wohl aber stützt er sich wieder auf Absorptions-Spektren[4] und das Ergebnis röntgenographischer Kristallstruktur-Untersuchungen[7]. Daß dies oft zu Fehlschlüssen führen kann, zeigen die Arbeiten *Clars* über Terrylen III und Quaterrylen. Wir konnten neben diesem Quaterrylen Nr. 2 einige weitere Verbindungen nachweisen, die sich deutlich durch ihre R_F-Werte unterscheiden. Durch Sublimation gelang es, neben Quaterrylen eine in H_2SO_4 stahlblau lösliche, in gelben lanzettförmigen Blättchen und eine in H_2SO_4 tiefblau lösliche, in dunkelbraunen Nadeln sublimierende Substanz zu isolieren. Die Ergebnisse einer näheren Untersuchung dieser Substanzen sollen den Gegenstand einer folgenden Mitteilung bilden.

A. Zinke, H. Nußmüller und *R. Ott*[8] haben seinerzeit *Clars* Versuche experimentell überprüft und gefunden, daß bei der Umsetzung von 1-Bromnaphthalin und Perylen mit $AlCl_3$ drei Kohlenwasserstoffe entstehen; der als KW 3 bezeichnete wurde später von *E. Clar* und Mitarb.[4] und besonders von *E. Buchta, H. Vates* und *H. Knopp*[9] durch Synthesen als Terrylen III identifiziert. *E. Clar*[10] faßte diese Verbindung ursprünglich als Dibromterrylen auf. Obwohl er diese Substanz nur in so geringer Menge erhalten hatte, daß eine vollständige Analyse nicht durchführbar war, vermutete er, daß die „beiden Bromatome" die 3,11-Stellung einnehmen; sie sollen im Absorptionsspektrum eine beträchtliche Verschiebung der p-Bande nach Rot bewirken.

[5] *E. Clar*, Chem. Ber. **81**, 52 (1948).
[6] Mh. Chem. **82**, 384 (1951).
[7] *E. Clar* und *J. C. Speakman*, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 2492.
[8] Mh. Chem. **86**, 853 (1955).
[9] *E. Buchta, H. Vates* und *H. Knopp*, Chem. Ber. **91**, 228 (1958).
[10] Siehe Fußnote 5, S. 53, 54 und 62.

A. Zinke, H. Nußmüller und *R. Ott*[8] konnten einen Bromgehalt dieses nach den Angaben von *E. Clar*[5] gewonnenen Produktes weder qualitativ noch quantitativ finden.

E. Clar[4] bemängelt, daß *A. Zinke, H. Nußmüller* und *R. Ott*[8] auf Grund ihrer Befunde und einer „oberflächlichen" Betrachtung mit dem Handspektroskop seine „wohlbegründeten experimentellen Angaben" in Zweifel ziehen. Wie „wohl begründet" seine Angaben waren, geht aus seiner späteren Mitteilung[4] hervor. Sein „3,11(?)-Dibromterrylen" erweist sich jetzt als eine Verbindung, die, wie er nunmehr durch Analyse feststellt, nur 2,91% Br (für Dibromterrylen berechnet sich 29,92%) enthält. Ohne weitere Begründung errechnet er daraus einen Gehalt von 17% Mono- oder 10% Dibromterrylen. Das von ihm vom „Dibromterrylen" getrennte Produkt ist jetzt entgegen seinen früheren Angaben kein Terrylen (III), sondern ein Kohlenwasserstoff unbekannter Konstitution.

Den Kohlenwasserstoff KW 3 von *A. Zinke, H. Nußmüller* und *R. Ott*[8], der als Terrylen III erkannt wurde[4,9], nennt *E. Clar* das „*Zinke*sche Quaterrylen". Hierzu sei festgestellt, daß, wie *E. Buchta*[9] auch richtig bemerkt, *A. Zinke* und Mitarb.[8] sich hinsichtlich der Struktur dieses Kohlenwasserstoffes nicht endgültig festgelegt hatten.

Experimenteller Teil

Methodik der Papierchromatographie:

Es wurde aufsteigend chromatographiert in Glasrohren von 4 cm lichter Weite und 35 cm Höhe, Steighöhe etwa 25 cm. Papier: Schleicher & Schüll Nr. 2043 b, acetyliert, Breite der Streifen 3,5 cm. Laufmittel: Methanol-Chlorbenzol-Wasser (8:3:1). Die einzelnen Verbindungen werden bei Bestrahlung unter der Hanauer-Analysen-Quarzlampe durch ihre charakteristische Fluoreszenz auf dem Papier (Fl. P.) lokalisiert.

Backschmelze von 1,12-Dihydroxyperylen (I) mit wasserfreiem $ZnCl_2$

Das Verbacken und Zersetzen der Rohschmelze erfolgte wie früher[1] angegeben. Es wurde durchweg frisch reduziertes I verwendet, da sich zeigte, daß die Ausbeute an allen Reaktionsprodukten bei Verwendung von schon älterem und grüngefärbtem I (Chinhydron?) geringer ist. Der benzol. Auszug des Rohproduktes zeigte am Papierchromatogramm fünf Substanzen:

1. Perylen (Fl. P. blau, $R_F = 0{,}43$).
2. II (Fl. P. grün, $R_F = 0{,}52$).
3. Eine Substanz mit Fl. P. rot, $R_F = 0{,}27$.
4. KW-A (Fl. P. gelbgrün, $R_F = 0{,}13$).
5. KW-B (Fl. P. gelborange, $R_F = 0$).

Bei der fraktionierten Sublimation im CO_2-Strom bei 12 mm wurden bei einer Temp. von etwa 250—260° Perylen, von 260—320° II, von 350—420° ein dunkelrotbraunes Sublimat und bei Temperaturen über 420° tiefgrünschillernde quadratische Blättchen erhalten. Letztere stimmen in ihren Eigenschaften mit jener Verbindung überein, die nach der Vorschrift von *Clar* und Mitarb.[4] erhalten und von diesen jetzt als Quaterrylen IV bezeichnet wurde.

Das Cycloperoxyd II wurde, wie früher beschrieben[1], gereinigt, Ausb. und Eigenschaften sind wie dort angegeben. Der Schmp. wurde nunmehr mit 381° (unkorr., geschlossenes Röhrchen) festgestellt, das Molekulargewicht nach *Rast* in Pinendibromid als Lösungsmittel bestimmt.

$C_{20}H_{10}O_2$ (282,2). Ber. C 85,10, H 3,57.
Gef. C 85,28, H 3,66. MG. 271 (Mittel aus 3 Bestimmungen).

Die papierchromatographische Untersuchung des Reaktionsproduktes einer nach *Emich* durchgeführten Mikrozinkstaubdestillation von II bestätigte, daß II vollkommen umgesetzt wurde und daß das erhaltene Destillat praktisch ausschließlich aus Perylen besteht.

Das obengenannte Sublimat wurde in der 1000fachen Menge Nitrobenzol gelöst; zuerst scheiden sich dunkelrote Nadelbüschel ab, die nach kurzer Zeit abgetrennt wurden (KW-B). Nach längerem Stehen kristallisierte eine zweite Verbindung in feinen, helleren Nadeln (KW-A). Beide wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Nitrobenzol gereinigt.

KW-A: Bronzeschillernde Nadeln mit orangefarbenem Strich, Schmp. 381°, in Benzolkohlenwasserstoffen in der Kälte wenig, in der Hitze gelb mit leuchtendgrüner Fluoreszenz, in heißem $C_6H_5 \cdot NO_2$ orangegelb gut löslich. In konz. H_2SO_4 in der Kälte kaum, beim Erwärmen mit blauvioletter Farbe löslich, beim Eingießen in Wasser olivbraune Fällung.

Gef. C 95,14, H 4,32.

KW-B: Dunkelrote Nadelbüschel, Schmp. 431° (unkorr., geschlossenes Röhrchen), die sich in Benzolkohlenwasserstoffen in der Kälte kaum, in der Siedehitze wenig mit gelblichrosa Farbe und fahlgrüner Fluoreszenz lösen. In konz. H_2SO_4 in der Kälte mit moosgrüner, beim Erwärmen mit graugrüner Farbe löslich. Wasser fällt braunrote Flocken.

Gef. C 94,00, H 3,85.

$AlCl_3$-Backschmelze des 1,12-Dihydroxyperylens I

0,14 g I wurden mit der 4fachen Menge $AlCl_3$ 10 Min. bei 150° verbacken. Der benzol. Auszug des Reaktionsproduktes zeigte am Papierchromatogramm vorwiegend II, neben etwas unverändertem I (Fl. P. gelbgrün, $R_F = 0{,}59$), Perylen und eine weitere Verbindung mit Fl. P. blau, $R_F = 0{,}31$.

$ZnCl_2$-Backschmelze des Perylens

Die innige Mischung von 1 g gepulvertem Perylen und 10 g wasserfreiem $ZnCl_2$ wurde 4 Stdn. auf 250—260° erhitzt, wobei etwa 0,5 g unverändertes Perylen absublimierten. Rückstand wurde wie unter a) papierchromatographisch untersucht und aufgearbeitet. Das Papierchromatogramm ergab: Perylen, KW-A, KW-B und die Substanz mit Fl. P. rot, $R_F = 0{,}27$; bei Sublimation über 420° wieder die von *E. Clar*[4] als Quaterrylen bezeichnete Verbindung.

$AlCl_3$-NaCl-Backschmelze von Perylen nach *E. Clar*[4]

Ansatz und Reaktionsbedingungen wie in zitierter Arbeit. Beim Chromatographieren des Rohproduktes erfolgte wegen der Vielzahl der Reaktionsprodukte keine gute Auftrennung. Die fraktionierte Sublimation im CO_2-Strom bei 12 mm lieferte bis 260° nicht umgesetztes Perylen. Bei langsamer Steigerung der Temp. bis 360° setzten sich gelbe, lanzettförmige Blättchen (konz. H_2SO_4 löst stahlblau, Fl. P. grün, $R_F = 0{,}27$) ab. Weitere Temperaturerhöhung ergab ein dunkelbraunes, bei 400° ein violettbraunes Sublimat. Die beiden letztgenannten erwiesen sich papierchromatographisch als Gemische von mindestens 3 Substanzen (1. Fl. P. gelbgrün, $R_F = 0{,}14$; 2. Fl. P. grün, $R_F = 0{,}06$; 3. Fl. P. orangegelb, $R_F = 0$). Bei Temperaturen über 420° sublimierte die von *E. Clar* angegebene Verbindung in tiefgrünschillernden, viereckigen Blättchen (Quaterrylen Nr. 2, IV).

Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 2. Mitt.:

Darstellung von Reinst-Aluminiumhydroxyden durch Hydrolyse

Von

Karl Torkar

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Graz

Mit 2 Abbildungen

(Unter Mitarbeit von **H. Biegler, H. Egghart, G. Faye** und **H. Worel**)

(Eingegangen am 21. März 1960)

Mit Hilfe der Hydrolyse von organischen Aluminium-verbindungen gelangt man zu sehr reinen und definierten Aluminiumhydroxyden. Besonders das Aluminiumäthylat eignet sich zur Herstellung eines Bayerits, der infolge seiner Reinheit und seines guten Kristallisationszustandes als Standardmaterial für spätere Abbau-Versuche geeignet ist.

Als Ausgangsmaterial für die geplanten Hydrolysenversuche haben wir unter den organischen Aluminium-verbindungen zwei Gruppen in Betracht gezogen, nämlich die Amine und die Alkoholate. Über die Hydrolyse von Aluminiumsalzen wie Aluminiumhydrid und Aluminiumfluorid wird später berichtet werden, da dabei wohl interessante Stoffe, aber keine Reinstprodukte erhalten werden.

Die Reaktionen des Aluminiums mit Aminen

Eine Möglichkeit, mit Hilfe von Aminen zu organischen Al-Verbindungen zu kommen, ist diejenige über den Ersatz eines Wasserstoffes eines Amins durch Aluminium. Dazu eignen sich besonders primäre Amine; wir haben Anilin verwendet. Die allgemeine Reaktionsgleichung ist dann:

$$3\ RNH_2 + Al \longrightarrow (RNH)_3Al + {}^3/_2\ H_2$$
$$(RNH)_3Al + 3\ H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + 3\ RNH_2$$

Wir verwendeten für diesen sowie für alle folgenden Versuche Reinst-Aluminium „Rheinfelden" Charge 207 Raf-403 in Barren. Die Analyse dieses Aluminiums auf spektralanalytischem Wege ergab:

Cu	... 0,0006%
Ca	... 0,0003%
Si	... 0,0015%
Fe	... 0,0006%
Mg	... 0,0006%
Zusammen	... 0,0036%, demnach Al ... 99,9964%.

Aus diesen Barren wurden zur Vermeidung der Einschleppung von Verunreinigungen unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen feine Al-Späne (Al-Wolle) gedreht, die dann zur Reaktion gebracht wurden.

Wenn man unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft unter Schutzgas arbeitet, kann man bei etwa 100° C durch direkte Reaktion aus Al und Anilin ein Al-Anilid herstellen und dieses Anilid anschließend mit Wasser zu $Al(OH)_3$ und Anilin hydrolysieren. Das Al-Hydroxyd war aber nur schwer vollkommen von Anilin zu trennen, so daß zum Teil auch Verharzungen eintraten. Die Hydrolyse konnte nur bei etwa 80° durchgeführt werden und ergab einen schlecht kristallisierten Böhmit, der noch Anilin enthielt. Diese Reaktion war demnach für unsere Zielsetzung nicht brauchbar.

Für die weiteren Reaktionen verwendeten wir sekundäre Amine, und zwar Diäthylamin und Dibutylamin.

Infolge der hohen Basizität der beiden secundären Amine zeigten diese in wäßriger Lösung einen direkten Angriff auf metallisches Aluminium, wobei sich die Reaktion zwischen Zimmertemperatur und etwa 100° abspielte und direkt zu Al-Hydroxyden führte, die als schlecht kristallisierte Bayerit-Böhmit-Gemische identifiziert wurden. Da außerdem die Ausbeute dieser Reaktionen sehr gering war, wurde diese Art der Herstellung nicht weiter verfolgt, obwohl wir bei dem Reinstaluminium ohne die sonst dabei üblichen Katalysatoren arbeiten konnten. Einzelheiten über die Umsetzungen mit Aminen können bei *H. Worel*[1] nachgelesen werden.

Die Darstellung von Aluminium-äthylat

Da bei der Hydrolyse von organischen Al-Verbindungen die Gefahr bestehen könnte, daß — ähnlich wie beim Anilin — der organische Rest teilweise als Verunreinigung im $Al(OH)_3$ festgehalten wird, versuchten wir zunächst Al-Salze mit großen organischen Resten, wie etwa Palmitat, Stearat und Oxychinolat zu verwenden. Die Ergebnisse damit waren aber nicht zufriedenstellend und die erhaltenen Al-Hydroxyde nicht einheitlich genug. Daher griffen wir schließlich auf Al-Äthylat zurück,

[1] *H. Worel*, Diplom-Arbeit 1955, Techn. Hochsch. Graz.

welches bezüglich eines eventuellen Einbaues in das Al-Hydroxyd immer noch günstiger als das von französischen Autoren viel verwendete Al-Methylat sein sollte.

Zur Herstellung des Al-Äthylates sind mehrere Methoden bekannt. Da wir möglichst wenig Verunreinigungen einschleppen wollten, fiel unsere Wahl auf die Methode von W. *Tischtschenko*[2], wonach Aluminium mit wasserfreiem Alkohol unter Zusatz von 1 Gewichtsteil $HgCl_2$ und 1 Teil Jod auf 100 Teile Al zur Reaktion gebracht wird. Andere Methoden sind ungünstiger, denn nach *J. H. Gladstone* und *A. Tribe*[3] werden Al und Jod im Verhältnis 2:1 verwendet und bei dem Verfahren von *H. W. Hillyer* und *O. E. Crooker*[4] arbeitet man mit $SnCl_4$:Al = 1:4. Das nach dem Verfahren von *Tischtschenko* hergestellte Äthylat wird als eine schwach weiße Substanz beschrieben mit einem Schmelzpunkt von 130°. Der Zusatz des $HgCl_2$ bewirkt eine Amalgamierung des Aluminiums und damit eine Zerstörung der Oxydschichte, so daß die Reaktion mit Alkohol einsetzen kann (vgl. die Reaktionen von *Fricke*: $Al + H_2O + HgCl_2$).

Der Einfluß des Jods auf die Reaktion war noch nicht endgültig geklärt, aber nach den von *Gladstone* angegebenen Reaktionsgleichungen dürfte zu Beginn der Reaktion in geringer Menge Al-Äthylat gebildet werden. Da Al-Äthylat ein sehr empfindliches Reagens auf geringe Spuren von Wasser ist, mit welchem es unter Hydrolyse reagiert, und außerdem die Bildung des Al-Äthylates durch geringe Spuren von Wasser empfindlich gestört wird, haben wir vermutet, daß die Beigabe des Jods nur den Zweck hat, zu Beginn der Reaktion etwas Al-Äthylat zu bilden, welches die letzten Spuren des reaktionshindernden Wassers entfernt, so daß die Reaktion einsetzen kann. Wenn diese Überlegung stimmt, könnte man die Zugabe des Jods durch eine kleine Menge von Al-Äthylat ersetzen. Da dieser Ersatz ganz im Sinne unserer Absichten der Ausschaltung möglichst jeder Verunreinigung lag, haben wir ihn ihn versucht und er führte auch tatsächlich zum Erfolg.

Dadurch ergab sich folgende modifizierte Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Al-Äthylat[5]: In einen Rundkolben werden 140 ccm Alkohol gegeben, der vorher zur Entfernung des Hauptteils seines Wassergehalts etwa 6 Stdn. über frisch aus Marmor gebranntem Kalk gekocht und dann abdestilliert wurde. Dazu kommen 2 g Al-Äthylat sowie 10 mg $HgCl_2$ und 10 g Al-Späne, die möglichst fein (Al-Wolle) und frisch hergestellt sein sollen. Dadurch wird das Jod vollkommen ausgeschaltet und durch ein arteigenes Trockungsmittel (Al-Äthylat) ersetzt; außerdem war es möglich, die für die Reaktionen

[2] *W. Tischtschenko*, J. russ. phys.-chem. Ges. **31** 694 (1899); Chem Zbl. **1900**, I 10.

[3] *J. H. Gladstone* und *A. Tribe*, J. chem. Soc. [London] **39**, 1 (1881) und **41**, 5 (1882).

[4] *H. W. Hillyer* und *O. E. Crooker*, Amer. chem. J. **19**, 37 (1896).

[5] U. K. Prov. Pat. 15038/57 (*H. Biegler*, *H. Egghart* und *K. Torkar*).

notwendige $HgCl_2$-Menge von 1 Gew.-Teil pro 100 Teile Al auf 0,1% herabzusetzen. Damit wird die Gefahr einer größeren Verunreinigung weitgehend vermindert. Man setzt nun auf den Kolben einen Rückflußkühler auf und überläßt das Gemisch sich selbst. Es beginnt sich dann allmählich zu erwärmen, bis schließlich der Alkohol zum Sieden kommt und die Reaktion vehement einsetzt. In diesem Zeitpunkt ist der Kolben zu kühlen. Nach Beendigung der Reaktion (etwa nach 1—2 Stdn.) wird der Rückflußkühler entfernt, ein Liebigkühler angeschaltet und das Reaktionsgut mit einem Ölbad bis etwa 220° C erhitzt. Dabei zersetzt sich das bei der ersten Reaktion gebildete kristallalkoholhältige Äthylat, der Alkohol destilliert ab und reines Al-Äthylat bleibt zurück. Dieses Äthylat wird dann durch zweimalige Destillation (bei 10 Torr und etwa 210°) gereinigt und schließlich im Exsiccator aufbewahrt. Wenn man dabei eine Apparatur aus Reinsilber verwendet (gedichtet mit Siliconringen) — wie wir es getan haben (siehe Abb. 1) — so ist das dabei gewonnene Al-Äthylat eine reinweiße Substanz mit einem Schmelzpunkt von 134°.

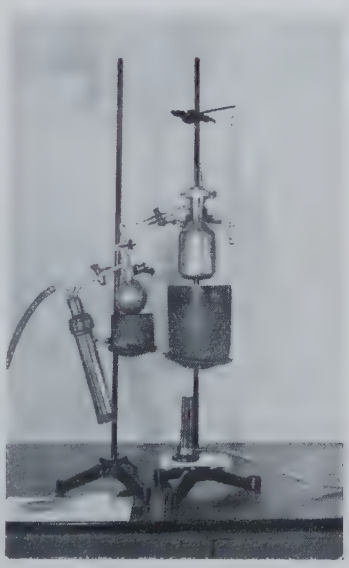


Abb. 1. Silberapparatur zur doppelten Destillation des Aluminium-Äthylates im Vakuum

Da die Äthylate der Verunreinigungen andere Flüchtigkeiten als dasjenige des Al haben, tritt eine weitgehende Reinigung bei der Vakuumdestillation ein. Die Spektralanalyse des Al-Äthylates wies folgende Verunreinigungen nach:

Fe	...	0,00005%
Si	...	0,00010%
Mg	...	0,00010%
Ca	...	0,00002%
Cu	...	0,00010%
Zusammen	...	0,00037%, bezogen auf Al-Äthylat.

Das Äthylat ist demnach um etwa eine Zehnerpotenz reiner als das verwendete Aluminium. Für die Durchführung der Analysen sind wir Herrn Prof. Dr. *G. Gorbach*, Vorstand der Institute für Biochemische Technologie und Lebensmittelchemie und Institut für Mikrochemie der Technischen Hochschule Graz zu großem Dank verpflichtet. Der Hg- und Na-Gehalt konnte nicht bestimmt werden. Natrium ist aber nach der Art der Herstellung nur in äußerst geringer Menge zu erwarten (siehe Analyse des Bayerit). Weitere Einzelheiten bezüglich der Äthylatdarstellung siehe bei *H. Biegler*[6].

[6] *H. Biegler*, Diplom-Arbeit 1955, Techn. Hochsch. Graz.

Die Hydrolyse des Aluminium-äthylates

Die thermische Zersetzung von Al-Äthylat im Sauerstoffstrom führt zu weißen Produkten, die bis 800° röntgenamorph sind. Oberhalb 800° beginnen einzelne Linien von Gamma-Formen aufzutauchen. Oberhalb von 900° verläuft die Reaktion explosiv. Dieses Ergebnis mag interessant sein, war aber für unsere Zwecke unbrauchbar (siehe *Faye*[7]).

Bei der daraufhin durchgeführten Hydrolyse des reinen Al-Äthylats verwendeten wir doppeltdestilliertes Wasser (Silber-Kühler) und Plexiglasgefäße. Die Hydrolyse von festem Äthylat dauert lange und führt teilweise zu amorphen Produkten. Wir wählten schließlich das Verfahren des Eintropfenlassens von geschmolzenem Al-Äthylat in eisgekühltes Reinstwasser. Dabei entsteht zuerst ebenfalls ein röntgenamorphes Produkt, welches aber beim Lagern im Wasser bei Zimmertemp. langsam kristallisiert. Dabei entsteht zunächst in geringer Menge schlecht kristallisierter Böhmit, schließlich aber verschwindet dieser und es kommt immer deutlicher Bayerit zum Vorschein, der nach einer dreimonatigen Alterung als sehr gut kristallisierter und reiner Bayerit vorliegt.

Führt man die Hydrolyse und die Alterung bei höherer Temperatur durch, so nimmt der inzwischen entstehende Böhmitanteil zu. Wenn aber die Hydrolyse und Alterung unter 70° durchgeführt wird, entsteht letzten Endes dabei immer Bayerit, der bei den höheren Temperaturen allerdings nicht mehr so gut kristallisiert ist wie der bei tiefer Temperatur erzeugte. Arbeitet man über 70°, so resultiert als Endprodukt schließlich Böhmit. Durch Variation der Hydrolysenbedingungen hat man also die Wahl, Bayerit oder Böhmit aus dem Äthylat zu erzeugen. Da wir aber Böhmit in einem noch besseren Kristallisationszustand im Autoklaven erzeugt haben, verwendeten wir diese Methode nur zur Herstellung von reinstem Bayerit, wobei wir die Arbeitstemperaturen möglichst tief hielten.

Nach einer Alterungszeit von drei Monaten unter Wasser bei Zimmertemp. wurde das Hydrolysenprodukt mit Ultraschall behandelt, um die gebildeten Agglomerationen aufzulösen und anschließend durch fraktionierte Sedimentation in zwei Kornklassen zu zerlegen: Wir erhielten einen Grobanteil, der die Bayerit-Kegel (Abb. 2) enthielt und einen Feinanteil. Besonders im Grobanteil haben wir jetzt ein sehr reines und sehr gut kristallisiertes Standardpräparat zur Hand, mit dem wir weitere Untersuchungen durchführen können.

Zur Bestimmung des Reinheitsgrades sollte die spektralanalytische Untersuchung auf Na durchgeführt werden. Da aber dieses Reinstprodukt (bzw. die daraus hergestellten Al-Oxyde) sehr schwer löslich war, konnte mit hinlänglicher Genauigkeit nur der Cu-Gehalt festgestellt

[7] *G. Faye*, Diplom-Arbeit 1955, Techn. Hochsch. Graz.

werden. Er betrug 3 ppm. Eine in Harwell durchgeführte Aktivierungsanalyse ergab als Summe von Cu und Na ebenfalls 3 ppm, so daß der Natriumgehalt ziemlich sicher unter 1 ppm. liegen muß. Diese extreme Reinheit unseres Standard-Bayerites macht es bereits schwierig, geeignete Vergleichspräparate für Analysen zu finden, so daß wir annehmen können, eines der reinsten Produkte dieser Art bisher hergestellt zu haben.

Das Röntgendiagramm ergab so scharfe Linien, wie wir sie im Laufe unserer Tätigkeit auf diesem Gebiet bisher bei keinem Präparat beobachten konnten. Die Linien stimmen mit der ASTM-Kartei überein. Die Schärfe der Linien spricht für eine gute Kristallisation des Bayerites.

Die Dichte wurde im Vakuumpyknometer nach *Hüttig* gemessen. Sie betrug 2,45 g cm^3, liegt also nahe der Röntgendichte von 2,487. Der Wassergehalt betrug 3,02 bis 3,03 Mole H_2O/Al_2O_3, bestimmt nach zweiwöchentlicher Trocknung im Vakuumexsiccator. (Nähere Einzelheiten siehe bei *Egghart*[8].)

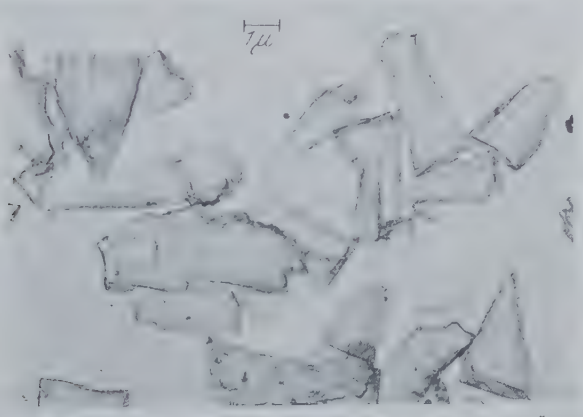


Abb. 2. Bayerit (Kegelfraktion), hergestellt durch Hydrolyse aus Aluminium-Äthylat. Übersichtsbild (elektronenmikroskopisch, Kohlenstoffhüllen), Vergrößerung: 5000fach

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 2) zeigen eine Kegelform des Bayerites, wobei man einzelne Wachstumsstufen erkennen kann. Die Aufnahmen (Kohlenstoffhüllen) wurden hergestellt in der Forschungsstelle für Elektronenmikroskopie der Technischen Hochschule Graz, wobei wir dem Leiter, Herrn Dr. *F. Grasenick*, ebenfalls sehr zu Dank verpflichtet sind.

Mit dem auf diese Art hergestellten Bayerit haben wir somit ein Standardpräparat in der Hand, welches allen Anforderungen in bezug auf Reinheit und physikalische Einheitlichkeit genügen sollte, um damit das Abbauverhalten und die dabei entstehenden Gamma-Formen des „Bayerits" studieren zu können.

[8] *H. Egghart*, Dissert. 1958, Techn. Hochsch. Graz.

Reaktionen des 2,2-Dimethylcyclohexadienons, 1. Mitt.:

Umsetzung von 2,2-Dimethyl- und 2-Methyl-2-dichlormethylcyclohexadienon mit Diazomethan

Von

F. Wessely, H. Budzikiewicz und **H. Janda**

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 25. April 1960)

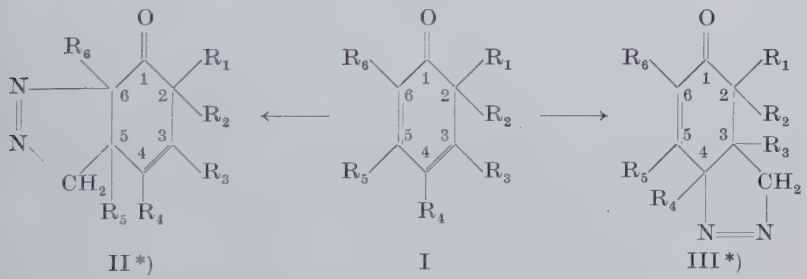
Es konnte gezeigt werden, daß 2,2-Dimethylcyclohexadienon-(1) und 2-Methyl-2-dichlormethylcyclohexadienon-(1) sich bei der Addition von Diazomethan analog wie die entsprechenden o-Chinole und ihre Acetylderivate verhalten. Unter Anlagerung von CH_2N_2 an die C=C-Bindungen entstehen bicyclische bzw. tricyclische Verbindungen vom Typus IV bzw. VIII. Die empirisch gefundenen Additionsregeln für die Reaktion von Diazomethan mit 2,2-disubstituierten Cyclohexadienonen werden kurz zusammengefaßt.

Analogien in ihrem chemischen Verhalten zu den von uns untersuchten o-Chinolacetaten zeigen die Verbindungen vom Typus I (R_1 und R_2 = Alkyl oder Aryl, R_3 — R_6 = Alkyl oder H). Bei diesen wurden bisher die Dienon-Phenol-Umlagerung[1, 2], die Einwirkung von *Grignard*-Reagens[3] und die *Reformatski*-[4] sowie die *Darzens*-Reaktion[4], die katalytische Hydrierung[5], Diensynthesen[4, 6, 7] und Dimerisationsreaktionen[6, 8] untersucht.

[1] *E. N. Marvell* und *E. Magoon*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2542 (1955).
[2] *E. Schinzel* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **86**, 912 (1955).
[3] *K. Auwers* und *M. Hessenland*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1790 (1908).
[4] *J. Schmitt*, Ann. Chem. **547**, 256 (1941).
[5] *K. v. Auwers* und *E. Lange*, Ann. Chem. **401**, 303 (1913).
[6] *K. Alder, F. H. Flock* und *H. Lessenich*, Chem. Ber. **90**, 1709 (1957).
[7] *D. Y. Curtin* und *R. R. Fraser*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 662 (1959).
[8] *Th. L. Brown, D. Y. Curtin* und *R. R. Fraser*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4339 (1958).

Während sich aber bei den Chinolacetaten primäre Additionsprodukte von hydroaromatischem Charakter in den meisten Fällen nicht fassen lassen, sondern nur aromatische Substanzen, die durch Addition des Reagens und Eliminierung von Essigsäure entstehen, ist dies bei Dienonen vom Typus I nicht der Fall. Man erhält bei diesen die hydroaromatischen Reaktionsprodukte in Substanz, was unter Umständen für reaktionsmechanistische Überlegungen bei den Chinolacetaten von Bedeutung sein kann. Hier und in den folgenden Arbeiten soll nun über Reaktionen an derartigen Modellverbindungen berichtet werden, die bereits an Chinolacetaten untersucht worden sind. Abschließend soll dann immer eine kurze Zusammenfassung der Versuchsergebnisse bei den entsprechenden Chinolacetaten und den Vergleichssubstanzen gegeben werden.

Wie in einer Reihe von Arbeiten[9–14] gezeigt worden ist, lagern o-Chinolacetate und o-Chinole sowie o-Chinondiacetate leicht in der Kälte Diazomethan an, wobei eine Reihe von Faktoren den Verlauf der Addition beeinflussen kann:



II*) I III*)

a) R_1 ist ein Alkyl- oder Arylrest, $R_2 = OCOCH_3$, bzw. $R_1 = R_2 = OCOCH_3$; das C-Atom 2 trägt also wenigstens eine raumbeanspruchende Gruppe. Die Anlagerung erfolgte dann bevorzugt an $\Delta^{5,6}$, also

[9] *F. Wessely, E. Schinzel, G. Spiteller* und *P. Klezl*, Mh. Chem. **90**, 96 (1959).

[10] *G. Spiteller* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **90**, 660 (1959).

[11] *G. Spiteller* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **90**, 839 (1959).

[12] *G. Spiteller, G. Schmidt, H. Budzikiewicz* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **91**, 129 (1960).

[13] *G. Spiteller*, Mh. Chem. **91**, 155 (1960).

[14] *F. Wessely, H. Budzikiewicz* und *W. Metlesics*, Mh. Chem. **90**, 121 (1959).

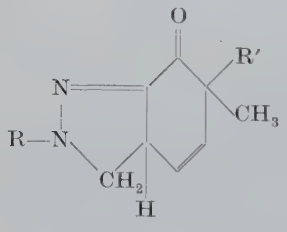
* Die hier formulierten, für bestimmt substituierte Vertreter nur als hypothetische Zwischenprodukte auftretenden Verbindungen (siehe die Originalarbeiten[9–14] entstehen durch Addition von $H_2\overset{(-)}{C}—\overset{(+)}{N}\equiv\bar{N}$ an das polarisierte System $\overset{(\delta+)}{C}=C—C=\overset{(\delta-)}{O}$.

benachbart zur CO-Gruppe. Nur wenn das C-Atom 5 substituiert ist, wird Diazomethan an $\Delta^{3,4}$ addiert.

b) $R_1 = CH_3$, $R_2 = OH$; das C-Atom 2 ist also mit verhältnismäßig wenig raumbeanspruchenden Gruppen besetzt. In diesem Fall erfolgt die Addition an $\Delta^{3,4}$. Die so entstehende Verbindung von Typus III besitzt noch eine aktivierte Doppelbindung ($\Delta^{5,6}$), an die ein zweites Mol Diazomethan angelagert werden kann, wenn das C-Atom 5 keinen die Addition behindernden Substituenten trägt (bisher nur bei $R_5 = H$ beobachtet).

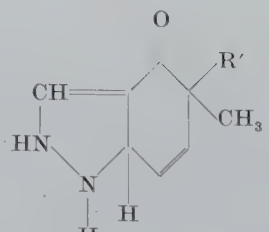
Um die bei o-Chinolacetaten beobachteten Regelmäßigkeiten bei der Addition von CH_2N_2 näher zu untersuchen, zogen wir als Modellsubstanzen das bereits von *Auwers*[15] beschriebene 2-Methyl-2-dichlormethyl-cyclohexadienon-(1) (I, $R_1 = CH_3$, $R_2 = CHCl_2$, $R_3 — R_6 = H$) sowie das in den letzten Jahren von *Marvell*[1] und *Alder*[6] dargestellte 2,2-Dimethyl-cyclohexadienon-(1) (I, $R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 — R_6 = H$) heran.

Läßt man 2,2-Dimethylcyclohexadienon-(1) eine Woche im Eiskasten mit überschüssigem Diazomethan stehen, so scheiden sich am Boden des Gefäßes gelbliche Kristalle in kleinen Drusen in etwa 5% Ausbeute ab, auf deren Konstitution wir später zu sprechen kommen werden. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Einengen bzw. Destillation in 54% Ausbeute eine zweite kristallisierte Substanz der Zusammensetzung $C_9H_{12}N_2O$ isolieren. Dies entspricht einem Anlagerungsprodukt von 1 Mol Diazomethan an ein Mol Dienon. Der Verbindung schreiben wir in Analogie zu den Anlagerungsprodukten an o-Chinolacetate die Konstitution IV a ($R' = CH_3$) zu.

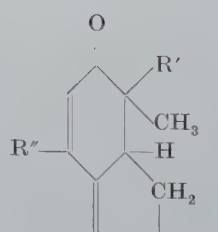


IV

a: R = H
b: R = $COCH_3$

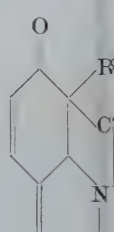


V



VI

a: R = H
b: R = $COCH_3$



VII

Die Konstitution IV a ($R' = CH_3$) läßt sich durch folgende Befunde stützen:

Das IR-Spektrum zeigt Banden bei 3300 K (—NH), 3020 und 860 K (= C—H), 1655 K (konjug. CO-Gruppe, als —N=C—C=O zu deuten),

[15] *K. Auwers* und *G. Keil*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 4207 (1902).

1515 K (kann als C=N angesehen werden). Mit diesen Ergebnissen ließen sich u. U. auch noch die Strukturen V—VII vereinbaren, wenn auch eine Additionsrichtung von Diazomethan, die zu V oder VII führt, bei Chinolacetaten nie beobachtet wurde. Da unsere Verbindung beim Erwärmen mit Acetanhydrid auf 60° nur ein Monoacetat liefert, können diese Formeln (V und VII) ausgeschlossen werden, da sie zwei acetylierbare NH-Gruppen aufweisen. Das IR-Spektrum des Monoacetates zeigt Banden bei 1675 K (konjug. CO-Gruppe), 1570 K (konjug. C=N-Gruppe); diese Zuordnungen werden durch das Auftreten der gleichen Banden bei den analogen aus Chinolacetaten erhaltenen Verbindungen gestützt. Eine weitere Bande bei 1700 K ist einer N—$COCH_3$-Gruppe zuzuschreiben. Auf eine freie NH-Gruppe findet sich kein Hinweis. Die ω-CO-Frequenz von IV a liegt gegenüber analogen aus Chinolacetaten erhaltenen Verbindungen um etwa 40 K, gegenüber solchen aus o-Chinolen um 20 K tiefer. Wodurch diese Verschiebung bedingt ist, können wir nicht angeben.

Formel VI konnte auf Grund der UV-Spektren ausgeschlossen werden, wie aus Tab. 1 hervorgeht:

Tabelle 1

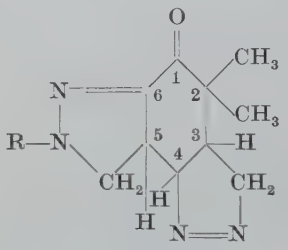
	λ_{max}	log ε	Charakt. Gruppe
Vergleichsverbindungen			
V a R=H, R′=$OCOCH_3$	331 mμ	4,02	HN—N=C—C=O
b R=$COCH_3$, R′=$OCOCH_3$	300 mμ	4,12	AcN—N=C—C=O
	(238) mμ	3,43	
VI a R=H, R′=$OCOCH_3$, R″=CH_3	343 mμ	3,84	HN—N=C—C=C—C=O
b R=$COCH_3$, R′=$OCOCH_3$, R″=CH_3	317 mμ	4,17	AcN—N=C—C=C—C=O
Unser Addukt: (IV, R′=CH_3)			
unacetyliert (IV a)	323 mμ	3,90	
acetyliert (IV b)	303 mμ	4,05	
	242 mμ	3,37	

In Tab. 1 sind als Vergleichsverbindungen die jeweils einfachsten bekannten Vertreter angeführt, doch lassen sich die Spektralwerte noch durch weitere Beispiele belegen. So absorbieren die N-acetylierten Verbindungen um etwa 20—30 mμ kürzerwellig als die unacetylierten. Verbindungen vom Typus IV a absorbieren bei etwa 330 mμ, ihre Acetylderivate (IV b) zeigen ein Hauptmaximum bei 300 und ein Nebenmaximum (bzw. eine Schulter) bei ~240 mμ. Verbindungen vom Typus VI a absorbieren bei 340 bis 350 mμ, die acetylierten Produkte (VI b) zeigen nur ein entsprechend tiefer liegendes Maximum. Die spektralen Daten unseres Additionsproduktes (IV a, R′ = CH_3) stimmen somit mit jenen von Verbindungen vom Typus IV a (R′ = $OCOCH_3$) überein. Dem acetylierten

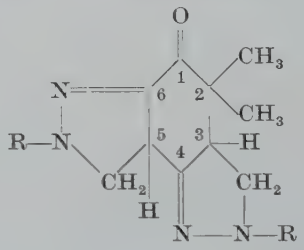
Produkt kommt dann die Konstitution IV b ($R' = CH_3$) zu. Das gleiche Acetylierungsprodukt (IV b, $R' = CH_3$) kann man auch direkt aus den bei der Addition von CH_2N_2 an I ($R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 — R_6 = H$) anfallenden Mutterlaugen durch Acetylierung und nachfolgende Destillation gewinnen.

Das oben (S. 458) erwähnte, bei der Umsetzung des 2,2-Dimethylcyclohexadienons mit Diazomethan zuerst anfallende Produkt hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_4O$. Es ist also Addition von zwei Molen Diazomethan erfolgt. Im IR-Spektrum treten Banden auf, die sich als einer O=C—C=N- (1651 K, vergl. oben) bzw. —NH-Gruppe (3310 K) zugehörig deuten lassen.

Das UV-Spektrum zeigt ein Maximum bei 325 mμ ($\log \varepsilon = 4{,}02$), das dem Chromophor von IV a (s. o.) entspricht. Der fraglichen Verbindung möchten wir daher die Konstitution VIII a zuschreiben.



VIII



IX

a: R = H
b: R = $COCH_3$

Hierfür sprechen auch noch folgende chemische Befunde: Acetylierung mit Acetanhydrid und Pyridin bei 60° gibt ein Monoacetat, während Behandeln mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure bei 60° ein Diacetat liefert. Bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffes (*Zerewitinoff*) in Pyridin bei 100° zeigte sich, daß ein Mol CH_4 sofort und ein zweites Mol langsam abgegeben wurde. Diese Ergebnisse lassen sich folgendermaßen deuten: dem primären Additionsprodukt kommt die Konstitution VIII a zu. Diese Verbindung wird jedoch unter Katalyse von H^+ bzw. durch Hitzeeinwirkung (bei der *Zerewitinoff*bestimmung) in die Verbindung IX a umgelagert. Dem Monoacetat kommt somit die Struktur VIII b zu, dem Diacetat IX b. Derartige Umlagerungen wurden bereits von *Auwers* bei seinen Additionsprodukten von CH_2N_2 an aliphatische Carbonylverbindungen beobachtet[16].

Während für das eine addierte Diazomethanmolekül gezeigt werden konnte, daß die Addition in der gleichen Weise wie bei den Chinolacetaten

[16] Literaturzusammenstellung s. u. Fußnote[9].

an $\Delta^{5,6}$ erfolgt (s. o.), so sind für die zweite addierte Molekel ($\Delta^{3,4}$) präzise Aussagen über die Additionsrichtung nicht möglich; die in VIII a angenommene Additionsrichtung kann aber durch folgende Überlegung wahrscheinlich gemacht werden:

Das Dienon addiert primär 1 Mol CH_2N_2 sowohl an $\Delta^{3,4}$ als auch an $\Delta^{5,6}$ unter Ausbildung von Verbindungen vom Typus III bzw. II ($R_1 = R_2 = CH_3$. $R_3 — R_6 = H$). II stabilisiert sich sofort unter Ausbildung einer konjugierten Doppelbindung zu IV. $\Delta^{3,4}$ vermag nun kein weiteres CH_2N_2 mehr anzulagern. Das Additionsprodukt III hingegen besitzt noch eine aktivierte Doppelbindung und lagert nun ein zweites Molekül CH_2N_2 an (unter Bildung von VIII a), wie dies auch beim 2,3-Dimethyl-o-chinol (I. $R_1 = OH$. $R_2 = R_3 = CH_3$. $R_4 — R_6 = H$) der Fall ist. Für dieses Konzept spricht auch die Tatsache, daß IV a ($R' = CH_3$) durch weitere Einwirkung von CH_2N_2 nicht in VIII a übergeführt werden konnte, sondern stets unverändert anfiel.

2-Methyl-2-dichlormethylcyclohexadienon (I, $R_1 = CH_3$, $R_2 = CHCl_2$, $R_3 — R_6 = H$) addiert in der Kälte 1 Mol CH_2N_2[17]. Das IR-Spektrum der so erhaltenen Verbindung zeigt Banden bei 3330 K (—NH) und 1677 K (konjug. CO-Gruppe, als —N=C—C=O zu deuten). Das Additionsprodukt liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid bei 60° ein Monoacetat, dessen IR-Spektrum Banden bei 1709 K (N—$COCH_3$) und 1670 K (N=C—C=O) zeigt. Der Gesamthabitus des IR-Spektrums sowohl der nichtacetylierten als auch der acetylierten Verbindung ist dem des Spektrums von IV a ($R' = CH_3$) und IV b ($R' = CH_3$) sehr ähnlich. Das UV-Spektrum des Additionsproduktes weist ein Maximum bei 332 mμ ($\log \varepsilon = 3{,}99$), das der acetylierten Verbindung ein Maximum bei 314 mμ ($\log \varepsilon = 4.09$) auf. Dies entspricht den in Tab. 1 für Verbindungen vom Typus IV angegebenen Werten.

Die Addition von CH_2N_2 ist also an $\Delta^{5,6}$ erfolgt und dem Additionsprodukt ist somit die Konstitution IV a ($R' = CHCl_2$), der acetylierten Verbindung IV b ($R' = CHCl_2$) zuzuschreiben.

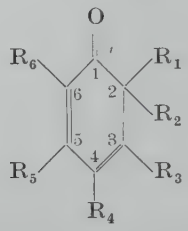
Die Versuchsergebnisse zeigen, daß sich die untersuchten Cyclohexadienone in das Schema der primären Addition, wie es eingangs (S. 457) skizziert worden ist, einordnen lassen. 2-Methyl-2-dichlormethylcyclohexadienon trägt am C 2 eine stark raumbeanspruchende Gruppe und stellt somit ein Analogon zu den o-Chinolacetaten und o-Chinondiacetaten dar; es addiert nur an $\Delta^{5,6}$. Das 2,2-Dimethylcyclohexadienon mit seinen relativ kleinen Substituenten am C 2 entspricht jedoch einem o-Chinol. Während aber bei diesen anscheinend Addition nur in einer Richtung erfolgt (an $\Delta^{3,4}$ oder an $\Delta^{5,6}$), treten hier beide Möglichkeiten neben-

[17] Die Reaktion wurde von Herrn Dr. *P. Klezl* durchgeführt (Diss. Univ. Wien 1957).

einander auf, wobei die Addition an $\Delta^{5,6}$ bevorzugt erscheint. Ob dies nur durch die größere Raumbeanspruchung der CH_3-Gruppen gegenüber der OH-Gruppe bei Chinolen oder auch auf elektronische Effekte zurückzuführen ist, läßt sich derzeit nicht entscheiden.

Abschließend sollen in Tab. 2 noch einmal die empirisch gefundenen Additionsregeln für Diazomethan an alle bisher untersuchten 2,2-disubstituierten Cyclohexadienone zusammengefaßt werden.

Tabelle 2



a) R_1 ist eine raumbeanspruchende Gruppe ($OCOCH_3$, $CHCl_2$)
R_2 = Alkyl, Aryl oder Acetyl.

R_3	R_4	R_5	R_6	Add. an Δ	Additionsprod. entspr. Formel
H od. Me	H od. Me	H	H	5,6	IV
H (od. Me)	H od. Me	H	Me	5,6	II
H	H (od. Me?)	Me	H (od. Me)	3,4	VI
Me	H (od. Me)	Me	H (od. Me)	keine Add.	—

b) $R_1 = CH_3$
R_2 = OH oder CH_3.

R_3	R_4	R_5	R_6	Add. an Δ	Additionsprod. entspr. Formel
H od. Me	H (od. Me?)	H	H (od. Me?)	3,4 + 5,6*)	VIII
(H od.) Me	H (od. Me?)	Me	H (od. Me)	3,4	VI

* Bei $R_2 = CH_3$ daneben auch Addition nach Schema a) unter Ausbildung von IV.

Die Formelangaben ohne Klammer sind durch Beispiele belegt, die mit Klammer auf Grund von Analogieschlüssen wahrscheinlich, die mit (?) möglich, aber nicht sicher.

Über die weiteren Reaktionen, die diese Primärprodukte geben können, siehe die Originalarbeiten[9–14].

Experimenteller Teil

A. Einwirkung von Diazomethan auf 2,2-Dimethylcyclohexadienon-(1)[6]

1. Darstellung von VIII a:

Zu 0,2 Mol CH_2N_2 in 200 ml Äther ließen wir unter Eiskühlung 1,26 g 2,2-Dimethylcyclohexadienon (I, $R_1 - R_2 = CH_3$, $R_3 - R_6 = H$) (0,010 Mol), in wenig Äther gelöst, zutropfen. Nach einwöchigem Stehen des Gemisches im Eiskasten saugten wir die abgeschiedenen gelblichen Nadeln (VIII a) ab, die mit Äther gewaschen wurden.

Ausb.: 0,10 g (4,7% d. Th.). Schmp.: 228° (Zers.).

$C_{10}H_{14}N_4O$. Ber.: C 58,2 H 6,8 N 27,2.
Gef.: C 58,6 H 6,9 N 27,7.

akt. H nach *Zerewitinoff* in Pyridin bei 100°: 2 akt. H (1 Mol CH_4 wurde schnell, ein zweites langsam abgespalten).

2. Darstellung von IV a ($R' = CH_3$):

Von der Mutterlauge von VIII a destillierten wir den Äther im Vak. zum größten Teil ab. Aus dem Rückstand schieden sich bei Abkühlung auf — 70° weiße Kristalle ab, die wir aus Äther umlösten: Schmp. 127° (Zers.). Die zurückbleibenden Mutterlaugen ergaben bei der Destillation (0,04 Torr, 105 bis 125°) weiteres IV a. Schmp. (aus Äther) 127° (Zers.). Gesamtausb.: 54% d. Th.

$C_9H_{12}N_2O$. Ber.: C 65,8, H 7,4, N 17,1.
Gef.: C 65,0, H 7,6, N 17,2.

3. Acetylierung von IV a zu IV b ($R' = CH_3$):

IV a wurde 1 Stde. mit Acetanhydrid auf 60° erwärmt und hierauf das überschüssige Acetanhydrid im Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Methanol kurz auf 60° erwärmt und das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert. Wir erhielten so Kristalle vom Schmp. 108° (IV b). IV b kann man auch direkt durch Acetylieren der nach dem Abfiltrieren von VIII a anfallenden Mutterlauge (s. o.) erhalten, wenn man nach Abdestillieren des Äthers den Rückstand mit Acetanhydrid und Schwefelsäure 1 Stde. auf 60° erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung und anschließenden Destillation bei 0,1 Torr (Badtemp. 124°) erhält man IV b in 38,5% Ausb. Schmp. (aus Äther-Methanol) 108°.

$C_{11}H_{14}N_2O_2$. Ber.: C 64,1, H 6,8, N 13,6, CH_3CO 20,9.
Gef.: C 64,0, H 7,2, N 13,5, CH_3CO 19,0.

4. Acetylierung von VIII a:

a) Darstellung von VIII b:

Bei 1stdg. Einwirkung von Acetanhydrid und Pyridin auf VIII a bei 60° erhielten wir nach der gleichen Aufarbeitung, wie oben angegeben, weiße Kristalle (VIII b), die, aus Äther-Methanol umgelöst, einen Schmp. von 168—170° zeigten.

$C_{12}H_{16}N_4O_2$. Ber.: N 22,6, CH_3CO 17,3. Gef.: N 22,0, CH_3CO 17,0.

b) Darstellung von IX b:

Bei der Acetylierung von VIII a mit Acetanhydrid und Schwefelsäure bei 60° und analoger Aufarbeitung erhielten wir IX b, das, aus Äther-Methanol umkristallisiert, einen Schmp. von 291° (Zers.) zeigte.

$C_{14}H_{18}N_4O_3$. Ber.: CH_3CO 29,6. Gef.: CH_3CO 28,1.

B. Einwirkung von Diazomethan auf 2-Methyl-2-dichlormethyl-cyclohexadienon-(1)

1. Darstellung von IV a ($R' = CHCl_2$)[17]:

5 g 2-Methyl-2-dichlormethylcyclohexadienon[15] (I, $R_1 = CH_3$, $R_2 = CHCl_2$, $R_3 — R_6 = H$) wurden in 30 ml Äther gelöst und zu 150 ml Diazomethanlösung tropfenweise zugegeben. Nach viertägigem Stehen bei 0° schieden sich Kristalle mit einem Schmp. 133°—136° (IV a, $R' = CHCl_2$) ab. Durch Einengen der Lösung konnte noch weiteres IV a erhalten werden (Gesamtausb.: 3 g).

$C_9H_{10}Cl_2N_2O$. Ber.: C 46,4, H 4,3, N 12,0, Cl 30,5.
Gef.: C 46,5, H 4,3, N 12,2. Cl 30,1.

2. Acetylierung von IV a zu IV b ($R' = CHCl_2$):

IV a ($R' = CHCl_2$) wurde mit Acetanhydrid und 1 Tropfen konz. H_2SO_4 1 Stde. auf 60° erwärmt. Nach der Aufarbeitung (wie oben angegeben) wurden weiße Kristalle vom Schmp. 145—148° (IV b, $R' = CHCl_2$) erhalten.

$C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_2$. Ber.: N 10,18, CH_3CO 15,7. Gef.: N 10,65, CH_3CO 15,5.

Die Analysen wurden von Herrn Doz. Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des Organisch-chemischen Institutes ausgeführt. Die IR-Spektren wurden von Herrn Dr. *J. Derkosch* auf einem IR-Spektrophotometer (Perkin-Elmer, Modell 21) aufgenommen und interpretiert. Die UV-Spektren wurden auf einem Beckman-Spektrophotometer DU in 96 proz. Äthanol gemessen.

Der Gesellschaft für Teerverwertung Duisburg-Meiderich und ihrer Wiener Vertretung sowie den Wiener Stadtwerken — Gaswerken danken wir für die Überlassung von Dicyclopentadien.

Stereochemie der Reduktion von Cyclopentancarboxyessigsäuren

Von

M. Procházka

Institut für Organische Chemie der Karlsuniversität, Prag

(Eingegangen am 21. März 1960)

Es wird über die Synthese und Reduktion verschiedener Cyclopentan- und Cyclopentencarboxyessigsäuren berichtet. Cis- und trans-Cyclopentancarboxyessigsäuren wurden zum trans-Diol mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert, bei analogen Cyclopentencarboxyessigsäuren wurde die konjugierte Doppelbindung bei der Reduktion nicht angegriffen und die nachfolgende katalytische Hydrierung lieferte wieder das trans-Isomere.

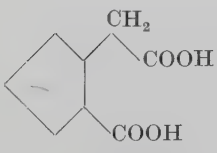
Die durch die Reduktion der Cyclopentan- und Cyclopentencarboxyessigsäuren mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH) entstehenden Diole können als Ausgangstoffe zur Synthese von Heterocyclen I benutzt werden.

I

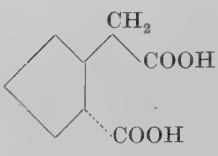
In dieser Arbeit haben wir die Synthese und die sterischen Verhältnisse bei der Reduktion nachfolgender Säuren mit LAH untersucht:

cis-Cyclopentan-1-carboxy-2-essigsäure (II)[1,2]
trans-Cyclopentan-1-carboxy-2-essigsäure (III)[3]
1-Cyclopenten-1-carboxy-2-essigsäure (IV)[4,5]
2-Cyclopenten-2-carboxy-1-essigsäure (V)[6,7]

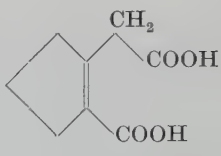
[1] *J. Ernest* und *J. Hofman*: Chem. Listy **45**, 261 (1951).
[2] *R. P. Linstead* und *E. M. Meade*, J. Chem. Soc. [London] **1934**, 935.
[3] *A. H. Cook* und *R. P. Linstead*, J. Chem. Soc. [London] **1934**, 956.
[4] *M. Protiva* und *V. Michajlyszyn*: Chem. Listy **49**, 1049 (1955).
[5] *G. A. R. Kon* und *H. R. Nanji*: J. Chem. Soc. [London] **1932**, 2426.
[6] *C. Mannich* und *H. Budde*: Arch. Pharmaz. **270**, 283 (1932).
[7] *E. Petöcz*: Diplomarbeit, Karlsuniversität, Prag (1954).



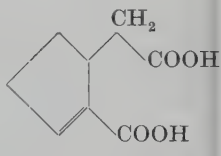
II



III



IV



V

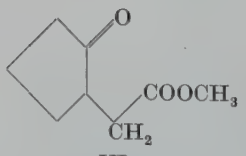
Diese Säuren haben wir größtenteils durch modifizierte in der Literatur[1–4] beschriebene Methoden bereitet. Als erste Stufe der Synthese der Säure V haben wir die Reaktion von 2-Carbäthoxycyclopentanon mit dem Chloressigester gewählt. Nachfolgende Hydrolyse und Veresterung mit Methanol ergibt den Methylester der Cyclopentanon-2-essigsäure (VI)[8]. Wenn man das rohe, durch die Kondensation von Adipinsäureäthylester nach *Dieckmann* entstandene Natrium-2-carbäthoxycyclopentanon benutzt, entsteht neben VI in 54% Ausbeute durch Alkoholyse mit dem anwesenden Alkoholat auch ein Ester der γ-Carboxypimelinsäure.

Den Cyclopentanonessigsäure-methylester (VI) haben wir durch Einwirkung von flüssigem Cyanwasserstoff in den 1-Hydroxy-1-cyan-cyclopentan-2-essigsäuremethylester (VII) übergeführt; dieser lieferte nach anschließender Wasserabspaltung durch Thionylchlorid den 2-Cyancyclopenten-(2)-essigsäuremethylester (VIII), aus welchem durch säurekatalysierte Hydrolyse die gewünschte Säure V gewonnen wurde.

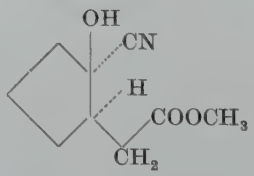
Das Resultat dieser Synthese ist unbefriedigend infolge schlechter Ausbeuten, weil das Cyanhydrin VII sehr leicht unter Methanolabspaltung in das 1-Cyan-1-cyclopentanol-2-essigsäurelacton (IX) übergeht. In Anwesenheit von Thionylchlorid ist diese Reaktion überwiegend. Lacton IX kann man mit konz. Salzsäure zum 1-Carboxy-1-cyclopentanol-2-essigsäurelacton (X) ohne Zerstörung des sterisch gehinderten Lactonringes hydrolysieren.

Im Stoff VII kann man der Nitrilgruppe die Transkonfiguration zur seitenständigen Kohlenstoffkette zuschreiben, da die stabile Konfiguration von zwei Fünfringen nur cis- ist.

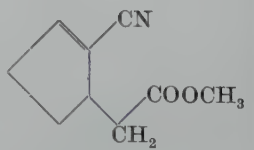
Die Struktur des Nitrils IX haben wir mit Hilfe der IR-Spektren aus der Verschiebung der Absorptionsbande der Ketogruppe und aus der



VI

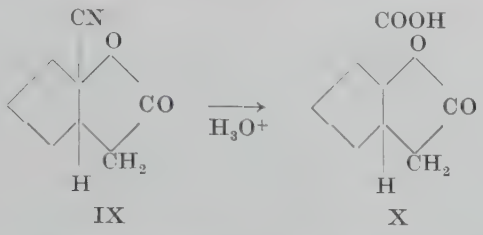


VII



VIII

[8] *S. F. Birch, R. A. Dean* und *E. V. Whitehead*: J. Org. Chem. **23**, 783 (1958).



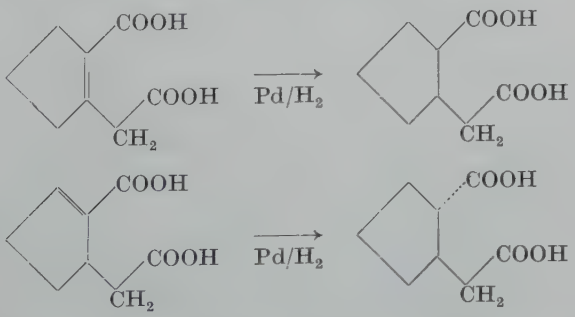
Unterdrückung[9] des Absorptionsbandes der Nitrilgruppe im Einklang mit der Anwesenheit eines Sauerstoffatoms an dem α-C bewiesen.

Absorptionsbanden der —CO— (cm^{-1})

		Lösung	
2-Cyclopentanon-1-essigsäure	1719	1751	CCl_4
2-Cyclopentanon-1-essigsäure-methylester..		1748	CCl_4
Lacton IX		1811	CCl_4
Lacton X	1735	1792	$CHCl_3$

Die Lage der Doppelbindung der Säure V, die aus dem ungesättigten Nitril VIII entsteht, haben wir durch Vergleich mit authentischer Säure V, die nach *Mannich*[6] bereitet wurde, festgestellt. Die Synthesen der Säuren II—V in reinem Zustande sind sehr mühsam, in der Totalbilanz mit Ausbeuten von 5 bis 10% d. Th.

Die Säure IV haben wir durch Kondensation des 2-Carbäthoxy-cyclopentanons mit Cyanessigsäureester nach *Kon* und *Nanji*[5] bereitet. Gegen die Erwartung entsteht die Doppelbindung in exo-Lage. Leider ist es uns nicht geglückt, analoge Kondensation mit Malonester unter Piperidinkatalyse, mit Triäthanolamin bei 180°, Natriumalkoholat oder mit Zinkchlorid in Acetanhydrid durchzuführen. Die Säure IV, mit Palladiumkatalysator hydriert, lieferte das cis-Isomere II, die Säure V das trans-Isomere III. In beiden Fällen geht die Reduktion sehr langsam vor sich.



[9] *L. J. Bellamy*: The Infra-Red Spektra of Complex Molecules, New York 1954.

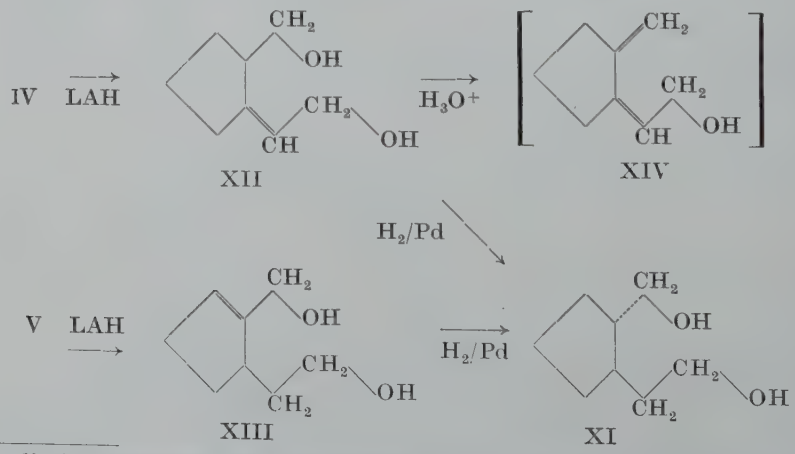
Die stereoisomeren Säuren II und III liefern durch Reduktion mit LAH im siedenden Tetrahydrofuran den gleichen β-(2-Hydroxymethyl-cyclopentyl)-äthylalkohol (XI), wahrscheinlich das thermodynamisch stabilere trans-Isomere. Die Reduktion der cis-Säure II ohne nähere Angaben haben, während wir diese Arbeit durchführten, *Andersen* und Mitarb.[10] in einer kurzen Mitteilung publiziert.

Bei der Reduktion der Säuren IV und V mit LAH wurde die konjugierte Doppelbindung nicht reduziert und es entstehen die isomeren Diole XII und XIII, die sich im Prinzip durch ihre chemischen Eigenschaften unterscheiden. β-(2-Hydroxymethyl-2-cyclopentenyl)-äthylalkohol (XIII) ist im Gegensatz zum Diol XII gegen verdünnte Mineralsäuren stabil. Das Diol XII verharzt schon durch sehr kleine Mengen von Mineralsäuren, oder durch Einwirkung von Wasserabspaltungsmitteln, z. B. Thionylchlorid in Pyridin oder Acetanhydrid schon bei niedrigen Temperaturen.

Wahrscheinlich entsteht zuerst das konjugierte Dien XIV, das aus dem Diol XIII unmittelbar nicht entstehen kann.

Durch katalytische Hydrierung mit Palladiumkatalysator liefern beide Isomere XII und XIII trans-Diol XI. Die Identität der hydrierten Diole wurde mit Mischschmp. und IR-Spektren der Bis-phenylurethane bestätigt.

Da die katalytische Reduktion der Doppelbindung stereo-spezifisch cis- ist, führten uns diese Ergebnisse zu dem Schlusse, daß es im Verlaufe der Reduktion der Säure IV mit LAH zur Isomerisierung der Doppelbindung, wahrscheinlich in die stabilste exo-Lage, kommt. Säure IV verändert sich nicht unter Einwirkung von wäßrigen Laugen oder durch Erhitzen mit $NaBH_4$ in Tetrahydrofuran.



[10] *A. G. Andersen, W. F. Harrison, R. G. Andersen* und *A. G. Osborne*: J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1255 (1959).

Die Methylierung des Diols XII mit Dimethylsulfat ergab nur das Monomethoxyderivat. Die H-Brücken der OH-Gruppe hindern die Feststellung der Doppelbindungslage mit Hilfe der IR-Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Schmp. wurden auf dem *Kofler*block (*Boëtius*), die Papierchromatographie absteigend in den Lösungssystemen A und B auf Whatman 1 ausgeführt.

A. $C_2H_5OH:NH_4OH:H_2O = 85:5:10$.

B. $CCl_4:CH_3COOH:H_2O = 10:3:5$.

cis-Cyclopentan-1-carboxy-2-essigsäure (II):

Methode A: Nach Literaturangabe[2] in der Ausb. 25% d. Th., Schmp. 91—92° (aus konz. HCl).

Methode B: Die Lösung von 5 g IV[4] in 20 ml Tetrahydrofuran (THF) wurde nach Zugabe von 5 g Katalysator (5proz. $Pd/BaSO_4$) unter 1 atm. Druck bei 20° hydriert. Quantitative Absorption wurde erst nach 48 Stdn. erreicht. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel abgedampft, das zurückgebliebene Öl erstarrte nach 3 Tagen kristallinisch. Nach dem Waschen mit CCl_4 Schmp. 91—92°, Ausb.: 4,8 g (96% d. Th.).

trans-Cyclopentan-1-carboxy-2-essigsäure (III):

Methode A: Nach Literaturangabe[3] in der Ausb. 5,3% d. Th. (auf Cyclopentanon gerechnet), Schmp. 62—64° (Lit.: 66°).

Methode B: Durch analog durchgeführte katalyt. Reduktion der Säure V, Ausb. 85%, Schmp. 63—64° (aus CCl_4-Petroläther). Auch in reinem Zustande kristallisieren die Säuren II und III sehr schwer.

1-Cyclopenten-1-carboxy-2-essigsäure (IV):

Diese Säure wurde nach *Protiva* und *Michajlyszyn*[4] mit 9,2% Ausb. (auf Carbäthoxycyclopentanon gerechnet) bereitet, nur die Reinigung wurde modifiziert. Nach der ersten Umlösung wurde die Säure in kaltem Essigester gelöst, Nebenprodukte abfiltriert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde die Säure aus konz. HCl zweimal umkristallisiert. Schmp. 186—187° (*Protiva*[4] gibt 178—181°, *Kon*[5] 184° an). R_F im System A 0,46.

2-Cyclopenten-2-carboxy-1-essigsäure (V):

Methode A: Nach *Mannich*[6] durch die Kondensation des Succindialdehyds mit Malonsäure und Methylamin ohne Isolierung der Zwischenstufen mit 5,9% Ausb., Schmp. 154°.

Methode B: 5 g 2-Cyclopenten-2-cyan-1-essigsäuremethylester (VIII) wurden 5 Stdn. mit 50 ml konz. HCl unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten und Filtration mit Aktivkohle wurde die Salzsäure im Vak. entfernt, der Rückstand mit Wasser von 5° und Chloroform durchgewaschen und aus 15proz. HCl umkristallisiert. Schmp. 156—157°, Ausb.: 68%. Mischschmp. mit der Säure nach A: ohne Erniedrigung; R_F im System A 0,40.

Cyclopentanon-2-essigsäure

Nach *Linstead* und *Meade*[2], Ausb. 56,5% d. Th., $Sdp._3$ 152°, Schmp. 53°.

Cyclopentanon-2-essigsäuremethylester (VI): 176 g (1,24 Mol) der Cyclopentanon-2-essigsäure wurden in 600 ml wasserfr. Methanol gelöst und nach Zugabe von 20 ml konz. H_2SO_4 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen. Dann wurden 300 ml Methanol abdestilliert und der Rückstand in eine gesättigte Na_2CO_3-Lösung gegossen. Der Ester wurde sechsmal mit 150 ml Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung getrocknet, der Äther abgedunstet, und der Ester fraktioniert; Sdp.$_9$ 112°, $n_D^{15} = 1{,}4564$, Ausb. 155 g (80,5% d. Th.). *Birch* und *Dean*[8] geben für diesen durch azeotrope Veresterung bereiteten Ester Sdp.$_{25}$ 128—131° und $n_D^{20} = 1{,}478$ an.

2-Cyclopenten-2-cyan-1-essigsäuremethylester: Die Lösung von 64 g (0,41 Mol) Ester VI in 30 ml Äther wurde mit flüssigem HCN (aus 150 g KCN) versetzt und nach Zugabe von 0,5 g KCN 4 Stdn. bei 20° stehengelassen. HCN und Äther wurden dann unter vermindertem Druck abdestilliert; der Rückstand in 50 ml Benzol gelöst, filtriert. Nach Zugabe von 82 g absol. Pyridin wurden unter Abkühlen und Rühren 60 g (0,505 Mol) $SOCl_2$ zugetropft. Die Reaktion wurde durch eine halbstündige Erhitzung auf dem Wasserbade zu Ende gebracht. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde auf Eis gegossen, die schwarze Emulsion durch Filtration zerstört, mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit wäßriger $NaHCO_3$-Lösung behandelt, getrocknet und einer fraktionierten Destillation unterworfen (15 cm lange Füllkörperkolonne).

	Sdp.$_{13}$		Sdp. nach Redestillation	Ausbeute
1. Fraktion	110—120°	5 g	112—115°/13	7,8%
2. Fraktion	138—144°	10 g	140—141°/13	15%
3. Fraktion	155—165°	7 g	126°/2	11,3%

Die erste Fraktion wurde als Ester VI identifiziert, die zweite ist das Nitril VIII, die dritte das Lacton IX.

Fraktion 2 ($C_9H_{11}O_7N$), (165,19). Ber. C 65,41, H 6,71, N 8,48.
Gef. C 65,52, H 6,78, N 8,51.

Die Fraktion 3 wurde 3 Stdn. mit 30 ml konz. HCl zum Sieden erhitzt. Nach der Filtration mit Aktivkohle wurde die Salzsäure unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in einer $NaHCO_3$-Lösung gelöst, die Lösung mit Äther behandelt, wieder mit verd. HCl auf pH 2 gebracht und die freie Säure X mit Äther extrahiert. Der nach dem Verdunsten des Äthers verbleibende Rückstand erstarrte nach 5 Tagen kristallinisch. Schmp. 74—76° (aus CCl_4). Ausb. an X 3,8 g (5,5%).

1-Cyclopentanol-1-cyan-2-essigsäurelacton (IX): Die Lösung von 147 g (0,94 Mol) des Esters VII in flüssigem HCN (aus 325 g KCN) wurde nach Zugabe von 0,5 g KCN bei 15° 8 Stdn. stehengelassen. Die Lösung wurde mit 2 ml konz. HCl sauer gemacht, HCN unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in Äthanol gelöst, mit Aktivkohle entfärbt, mit $MgSO_4$ getrocknet und einer fraktionierten Destillation unterworfen.

Fraktion 1: Sdp.$_8$ 110—125° (40 g regen. Ester VII)
Fraktion 2: Sdp.$_8$ 148—154° (48 g)

Fraktion 2 ist das gewünschte Lacton IX, ein farbloses Öl, das nach einigen Tagen erstarrt. Ausb. 48 g (33,5%), Schmp. 38—39° (aus Petroläther).

$C_8H_9O_7N$ (151,16). Ber. C 63,56, H 6,00, N 9,27.
Gef. C 63,69, H 6,12, N 9,38.

Nitril IX ist außer in Petroläther in allen üblichen organischen Lösungsmitteln löslich.

1-Cyclopentanol-1-carboxy-2-essigsäurelacton (X): 4,15 g Lacton IX (27,5 mMol), 5 ml konz. HCl und 2 ml Wasser wurden 3 Stdn. zum Sieden erhitzt; Wasser und Salzsäure wurden unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand mit 10 ml Aceton plus 10 ml $CHCl_3$ extrahiert. Nach der Filtrierung des NH_4Cl wurden die Lösungsmittel abgedunstet und der Rückstand analog der 3. Fraktion bei der Darstellung von VIII behandelt. Ausb.: 3 g (64%); Schmp. 76—77° (aus CCl_4).

$C_8H_{10}O_4$ (170,16). Ber. C 56,46, H 5,92, Neutr. Äquiv. 170,2.
Gef. C 56,71, H 6,12, Neutr. Äquiv. 174.

Reduktion mit LAH:

A. Methode für die Säuren II, III und V.

Zur Suspension von 5 g LAH in 50 ml Tetrahydrofuran (THF) wurde unter 10 Min. Rühren die Lösung von 5 g Säure in 30 ml THF zugetropft und 12 Stdn. stehengelassen. Am nächsten Tag wurde die Reaktionsmischung auf Eis gegossen, die ausgeschiedenen Hydroxyde mit konz. HCl neutralisiert und die Lösung 5 Stdn. mit Äther extrahiert. Der äther. Extrakt wurde destilliert.

B. Methode für die Säure IV:

Ausführung der Reduktion wie unter A, die ausgeschiedenen Hydroxyde wurden aber nicht mit HCl gelöst, sondern durch Zentrifugieren entfernt und gut mit Äthanol durchgewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden durch Abdampfen der Lösung im Vak. auf 15 ml eingeengt. Ätherextraktion und Destillation wie unter A.

Bis-Phenylurethane:

0,16 g Diol, bereitet mit einer der vorgehenden Methoden, wurde mit 0,3 ml Phenylisocyanat versetzt und einen Tag bei 20° stehen gelassen. Das ausgeschiedene Urethan wurde mit CCl_4 und Petroläther durchgewaschen und in Äther gelöst. Nach der Filtration der unlöslichen Stoffe wurde der Äther abgedunstet und der Rückstand aus CCl_4 umkristallisiert.

Übersicht über die LAH-Reduktionsergebnisse:

Säure	Diol	Ausb.	Sdp.	Schmp. des bis-Phenylurethans
II	XI	78%	121—122/1,5	102—104°
III	XI	82%	122—123/1,5	103—104°
IV	XII	44%	124/1,5	129—131°
V	XIII	55%	129—130/2	124—126°

Die Analysen aller angeführten Stoffe stimmen in den üblichen Fehlergrenzen mit der Theorie überein.

Die Diole sind viskose Öle, leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Petroläther und CCl_4.

Katalytische Hydrierung der ungesättigten Diole XII und XIII:

Die Diole wurden unter normalem Druck in THF-Lösung mit Pd-Katalysator hydriert. Die Reaktion verläuft binnen 3 Stdn. mit fast quantitativen Ausbeuten.

Schmp. des Bis-Phenylurethans des hydrierten Diols XI ohne Erniedrigung, auch die IR-Spektren stimmten überein.

Monomethyläther des Diols XII*:*

Zu der Lösung von 3,06 g Diol XII (21,5 m Mol) in 20 ml 26proz. NaOH (129 mMol) wurde binnen 15 Min. 10,8 g (86 mMol) Dimethylsulfat unter intensivem Rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde noch 5 Stdn. gemischt, das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und mit wasserfr. K_2CO_3 getrocknet. Die Destillation gibt 2 g farblosen, leicht beweglichen Monomethyläther, der auch bei der Säulenchromatographie an Al_2O_3 (Aktivität 2) einheitlich erschien. $Sdp._{0,5}$ 68°. Im IR-Spektrum gibt er charakteristische OH-Absorptionsbanden.

$C_9H_{16}O_2$. Ber. C 69,19, H 10,32. Gef. C 68,90, H 10,33.

Zur Kenntnis der Konstitution des Einwirkungsproduktes von Ammoniak auf Mercapto-acetaldehyd

Von

M. Thiel*, F. Asinger, K. Schmiedel***** und **H. Petschik**

Institute für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und der Technischen Hochschule Dresden

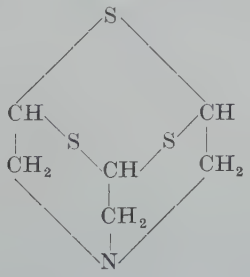
und

R. Haberl und **O. Hromatka**

I. Chemisches Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 4. April 1960)

Bei der Einwirkung von Ammoniumdithiocarbamat auf Chloracetaldehyd zum Zwecke der Herstellung von 2-Mercapto-thiazol erhielten *Craig* und Mitarbeiter[1] mit etwa 8proz. Ausbeute, berechnet auf Chloracetaldehyd, als Nebenprodukt eine Verbindung der Summenformel $C_6H_9NS_3$ vom Schmp. 147—148°, der sie die Struktur eines 5-Aza-2,8,10-trithiaadamantans („Trithiomorpholin") zuschrieben (I):



I

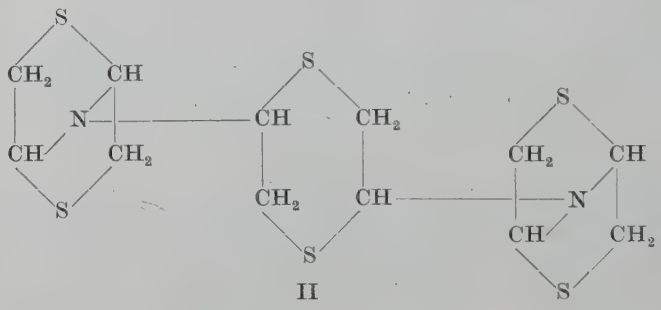
* Neue Anschrift: F. C. Boehringer u. Soehne, Mannheim-Waldhof.

** Neue Anschrift: T. H. Aachen, Institut für Chemische Technologie, Alte Maastrichter Straße 2.

*** Neue Anschrift: Knapsack-Griesheim AG., Knapsack b. Köln.

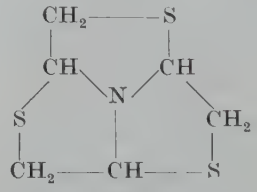
[1] *D. Craig, J. J. Shipman, A. Hawthorne* und *R. Fowler*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1283 (1955).

Wenig später berichteten *Haberl* und *Hromatka*[2], daß man bei der Umsetzung von Mercapto-acetaldehyd mit Ammoniumchlorid in acetatgepufferter, wäßrig-alkohol. Lösung mit fast 90proz. Ausbeute eine Verbindung vom Schmp. 143,5—144° erhält, der sie auf Grund der Molgewichtsbestimmung nach *Rast* in Campher die Bruttoformel $C_{12}H_{18}N_2S_6$ und deshalb die Konstitution eines 2,5-Di-(N-2,5-endimino-1,4-dithianyl)-1,4-dithians (II) zuordneten.



II

Etwas später fanden *Thiel*, *Asinger* und *Schmiedel*[3], daß beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine Lösung von Mercaptoacetaldehyd in Dimethylformamid mit etwa 36proz. Ausbeute eine in Nadeln kristallisierte Verbindung der Summenformel $C_6H_9NS_3$ vom Schmp. 144° gebildet wird, der sie auf Grund der Molgewichtsbestimmung in Phenol, des IR-Spektrums und des Ergebnisses der hydrierenden Desulfierung mittels *Raney*-Ni nach *Mozingo*[4] die Struktur eines 1,4,7-Trithia-2,5,8-endaza-cyclononans (III) zuerkannten:



III

Eine spätere Untersuchung zeigte, daß die drei eben erwähnten Verbindungen identisch sind, was sich u. a. durch depressionslose Mischschmelzpunkte, gleiche Molgewichte, übereinstimmende IR-Spektren und gleiche Derivate (Jodmethylate, Hydrochloride, Hydrobromide) zu erkennen gab. So zeigten die zwischen dem Halleschen und dem Wiener

[2] *R. Haberl* und *O. Hromatka*, Mh. Chem. **88**, 998 (1957).

[3] *M. Thiel*, *F. Asinger* und *K. Schmiedel*, Ann. Chem. **611**, 121 (1958).

[4] *R. Mozingo*, *D. E. Wolf*, *S. A. Harris* und *K. Folkers*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1013 (1943).

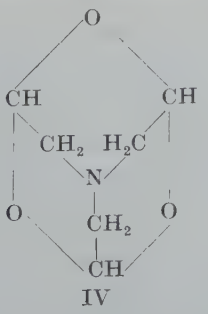
Arbeitskreis ausgetauschten Substanzmuster keinerlei Unterschiede bei der ursprünglich in Halle angewendeten Molgewichtsbestimmung in Phenol und lieferten dabei eindeutig die Werte für die Verbindung $C_6H_9NS_3$.

Die Nachprüfung der Molgewichtsbestimmung in Campher gab dagegen höhere, stark schwankende Werte, z. B. wurden in Halle an Substanzeinwaagen von 15—50 mg folgende Molgewichte gefunden: 374, 187, 415, 320, 139, 381. Diese Schwankungen sind weit höher, als dies bei der *Rast*schen Methode üblich ist, ferner färbten sich die Proben braun. Als weitere Lösungsmittel für die Bestimmung nach *Rast* wurden Tetrahydro-α-dicyclo-pentadien-on-(3)[5] und cis-Endoäthylen-3,6-hexahydrophthalan-(1.2)[6] herangezogen, die ebenfalls Werte gaben, die eher der doppelten Molekülgröße entsprachen. Die Ebullioskopie nach *Swietoslawski* in Pyridin als Lösungsmittel gab unter Braunfärbung mit einem Molgewicht von 334 weniger befriedigende Resultate. Die kryoskopische Bestimmung in Tetrachlorkohlenstoff ergab wiederum mit 179 und 180 Werte, die eindeutig auf die Formel $C_6H_9NS_3$ hinwiesen. Die Diskrepanzen bei der Molgewichtsbestimmung bedürfen noch der Aufklärung.

Damit scheidet die Strukturformel II von *Haberl* und *Hromatka* aus, die auch angesichts der Sublimierbarkeit und Destillierbarkeit der Verbindung ungeeignet erscheint. Es ist nun die Frage, ob Struktur I oder III für die Substanz vom Schmp. 144° zutrifft.

Bei der hydrierenden Desulfierung der Verbindung mit *Raney*-Ni entsteht Triäthylamin[2, 3]. Da jedoch, wie aus den Formelbildern ersichtlich, alle vorgeschlagenen Strukturen hierbei Triäthylamin liefern müßten, läßt diese Feststellung keinen bestimmten Schluß auf die Richtigkeit einer der Strukturen zu. Wir haben daher versucht, eine Verbindung aufzubauen, die sicher die Struktur I hat, denn der Schmelzpunkt von 144° (146—147°) ist für diese Struktur auffallend niedrig.

Die Synthese des Sauerstoffanalogons IV gelang bereits 1908 *Wolff* und *Marburg*[7] durch Erhitzen von Triacetalyl-amin mit konz. Salzsäure.

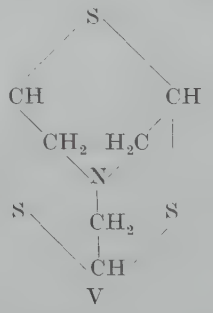


IV

[5] *J. Pirsch*, Mh. Chem. **85**, 162 (1954).
[6] *J. Pirsch*, Mh. Chem. **88**, 578 (1957).
[7] *L. Wolff* und *R. Marburg*, Ann. Chem. **363**, 184 (1908).

Sie nannten ihre Verbindung der Summenformel $C_6H_9NO_3$ Trimorpholin und wiesen bereits darauf hin, daß sie urotropinartige Struktur besitzt.

Wir erhielten die Verbindung der Konstitutionsformel I durch sinngemäße Übertragung dieser Methode auf dem Wege der Umsetzung von Triacetalyl-amin mit flüssigem H_2S in Gegenwart von überschüssiger Bromwasserstoffsäure im Einschlußrohr bei 30—40°. Sie sublimiert oberhalb 100°, schmilzt aber im zugeschmolzenen Röhrchen nicht, sondern beginnt sich bei ca. 285° zu zersetzen. Auch ihr Hydrochlorid, Hydrobromid und Jodmethylat schmelzen nicht, sondern zersetzen sich bei hohen Temperaturen. Um die Verbindung dennoch durch eine Schmelzpunktsbestimmung identifizieren zu können, wurde der Misch-Schmelzpunkt mit Dicyandiamid zu 192—195° bestimmt[8]. Die von *Craig* angegebene Strukturformel hat daher keine Berechtigung. Die Formelschreibweise und Benennung, die *Craig* und Mitarbeiter[1] für Formel I verwendeten, stimmen überdies nicht mit den Vorschriften überein, die *Stetter*[9] für Adamantane angibt, obwohl sie sich ausdrücklich auf *Stetters* Artikel bezogen. Da die Verbindung I in der vorliegenden Arbeit erstmalig beschrieben wird, schlagen wir in voller Übereinstimmung mit *Stetter* die Benennung 1-Aza-4,6,10-trithia-adamantan und die Formelschreibweise V vor, die auch die hohe Symmetrie des Stoffes besser zum Ausdruck bringt:



V

Für die Verbindung $C_6H_9NS_3$ vom Schmp. 144° ist daher nur die Struktur III diskutabel. Für diese von *Thiel*, *Asinger* und *Schmiedel*[3] vorgeschlagene Strukturformel sprechen der von diesem Autoren vorgeschlagene Bildungsmechanismus und die physikalischen Eigenschaften des Stoffes, sowie der symmetrische Molekülbau, der in einem sehr einfachen IR-Spektrum zum Ausdruck kommt, das auch keine NH- oder SH-Banden zeigt.

Diese Strukturformel wurde ferner durch eine von *Haberl* und *Hromatka* veranlaßte röntgen-spektroskopische Untersuchung bewiesen, die

[8] *L.* und *A. Kofler* und *M. Brandstätter*, Thermo-Mikro-Methoden, Verlag Chemie, Weinheim 1954, 60 und 544.

[9] *H. Stetter*, Angew. Chem. **66**, 218 (1954).

am Mineralogischen Institut der Universität Wien durchgeführt wurde und unter den Autorennamen *F. Hofer* und *A. Preisinger* in der Zeitschrift für Kristallographie veröffentlicht werden wird.

Experimenteller Teil

Die Verbindungen I (bzw. V), II und III wurden nach den jeweiligen Literaturangaben[1, 2, 3] hergestellt und zeigen folgende Schmelzpunkte am Mikroheiztisch nach *Kofler*:

I 143,5—144°; II 144—144,3°; III 144—144,5°.

Die Misch-Schmelzpunkte aller drei Verbindungen untereinander lagen bei 144—144,3°.

Für die Molgewichtsbestimmung ergaben sich in Phenol kryoskopisch folgende Werte:

I 193; II 189; III 187; aus $C_6H_9NS_3$ berechnet: 191,34.

Die Jodmethylate bzw. Hydrochloride schmelzen bei folgenden Temperaturen:

	Jodmethylat		Hydrochlorid
I	210°	(Zers.)	223—225°
II	210°	(Zers.)	223°
III	210—215°	(Zers.)	222°

Triacetalylamin

800 ccm (1175 g, 6,9 Mol) Bromacetaldehyd-dimethylacetal[10] vom Sdp.$_{10}$ 39—40°, 20 g KJ, 20 ccm Methanol und 5 ccm 15proz. wäßriges NH_3 wurden in einen V2A-Autoklaven von 1,7 l Inhalt gebracht, 350 ccm flüssiges NH_3 aufgedrückt und 20 Stdn. bei 70° gerührt.

Die braune Reaktionsflüssigkeit wurde mit 10proz. und hernach mit 50proz. NaOH versetzt, wobei NH_3 entwickelt und die Flüssigkeit in zwei Schichten geschieden wurde. Die obere Schicht wurde mit Ätznatron getrocknet und destilliert.

Nach einer aus 462 g bestehenden Fraktion, die bis Sdp.$_{10,5}$ 150° abgenommen wurde, konnten 78 g (12% d. Th.) Triacetalylamin vom Sdp.$_{10,5}$ 150—151° erhalten werden.

Aminzahl ber.: 7,1; gef.: 7,05.

1-Aza-4,6,10-trithia-adamantan

In ein mit 5 g (0,018 Mol) Triacetalylamin versetztes Bombenrohr wurde bei — 75° soviel H_2S eingeleitet, bis sich etwa 15 ccm Flüssigkeit gebildet hatten. Hierauf wurde bei der gleichen Temp. soviel HBr (aus Tetralin und Brom entwickelt) kondensiert, bis das Volumen auf insgesamt 40 ccm angewachsen war. Der HBr-Überschuß ist notwendig, da bevorzugt Ammoniumsalzbildung eintritt und das freiwerdende Methanol verestert wird. Dann wurde das zugeschmolzene Rohr 48 Stdn. auf etwa 30—35° erwärmt. Nach dieser Zeit wurde das Rohr abermals auf — 75° abgekühlt, geöffnet und auf Raumtemp. angewärmt, wobei der überschüssige Schwefel- und Bromwasserstoff entwich.

Der Rückstand wurde in 10proz. NaOH gegeben, die ausgefällte Base abgesaugt und aus n-Propanol umkristallisiert. Ausb. 2,8 g (81% d. Th.) I bzw.

[10] Hergestellt nach Org. Synth., Coll. Vol. III p. 123 unter Verwendung von Methanol statt Äthanol.

V in Form gelblicher Kristalle, die oberhalb 100° sublimieren und im zugeschmolzenen Röhrchen sich ab 285° allmählich zu zersetzen beginnen.

Misch-Schmelzpunkt mit Dicyandiamid 192—195°.

$C_6H_9NS_3$ (191,34). Ber. C 37,66, H 4,74, N 7,32, S 50,28.
Gef. C 37,57, H 4,82, N 7,47, S 49,85.
Molgewicht (kryoskopisch in Phenol) gef.: 160.

Arbeitet man beim Ansetzen nicht völlig wasserfrei, so erhält man Stoffe, die geringeren Schwefelgehalt haben und dafür Sauerstoff enthalten, sich aber äußerlich nicht von der Trithia-Verbindung unterscheiden. Offenbar ist das Verhältnis O:S kontinuierlich variabel.

Das *Jodmethylat* wurde durch Versetzen der absol.-alkohol. Lösung des Aza-trithia-adamantans I bzw. V mit überschüssigem Methyljodid in Form farbloser, quadratischer Kriställchen erhalten, die auch bei 420° noch nicht geschmolzen waren. Misch-Schmelzpunkt mit Dicyandiamid 199,5—200,5°.

$C_6H_9NS_3 \cdot CH_3J$ (333,29). Ber. N 4,21, S 28,86, J 38,08.
Gef. N 4,18, S 28,93, J 38,01, 37,80.

Das *Hydrochlorid* fällt sofort als farbloses Kristallpulver beim Einleiten von HCl in die äther. Lösung der Base aus. Es ist bei 430° noch nicht geschmolzen, beginnt sich aber ab 280° langsam zu zersetzen.

$C_6H_9NS_3 \cdot HCl$ (227,81). Ber.: N 6,15, Cl 15,57. Gef.: N 6,08, Cl 15,33.

Das auf gleiche Weise erhaltene *Hydrobromid* verfärbt sich beim Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen ab 280°, ohne zu schmelzen.

$C_6H_9NS_3 \cdot HBr$ (272,26). Ber.: C 26,47, H 3,70, N 5,14, Br 29,35.
Gef.: C 26,35, H 3,82, N 5,13, Br 30,35.

Das *Pikrat* dieser Base kristallisiert in dünnen gelben Nadeln (aus Alkohol), die ebenfalls unschmelzbar sind.

Über die Reaktion von Cyanessigsäure mit Chinonen

Von

H. Junek

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der Universität Graz

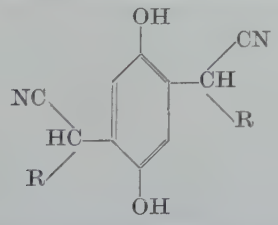
Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 30. April 1960)

Cyanessigsäure reagiert mit p-Benzochinon in wäßriger Lösung zu einer intensiv gefärbten Substanz, für welche die Struktur eines 5,7,12,14-Tetrahydropentacen-1,4;6,13;8,11-trichinons angenommen wird.

Im Jahre 1928 hat *W. Kesting*[1] erstmals über die Umsetzung von p-Benzochinon und Naphthochinon mit Cyanessigester und Malonsäuredinitril berichtet und 1931 beschrieb *R. Craven*[2] Farbreaktionen von Chinonen mit denselben Verbindungen. *W. Kesting* hat besonders das Verhalten von Malonitril gegenüber Chinonen in alkalischem Medium untersucht, konnte aber nur in ätherischer Lösung Reaktionsprodukte isolieren, welche instabil waren.

J. H. Wood[3] hat gezeigt, daß p-Benzochinon mit Cyanessigester oder Malonsäuredinitril bei Anwesenheit von Ammoniak Additionsprodukte vom Typus der Hydrochinonderivate I und II ergibt.



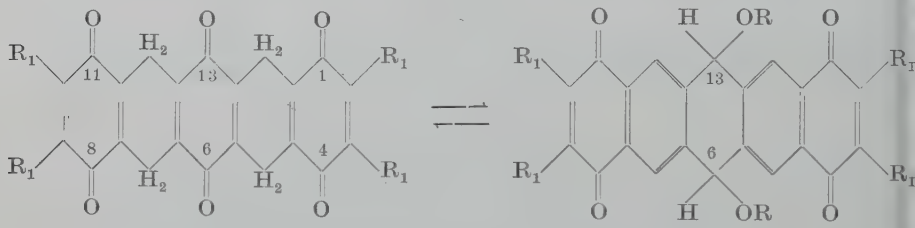
I: R = —$COOC_2H_5$
II: R = —CN
III: R = —COOH

[1] *W. Kesting*, Angew. Chem. **41**, 358, 745 (1928); Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1422 (1929); J. prakt. Chem. [2] **138**, 215 (1933).

[2] *R. Craven*, J. Chem. Soc. [London] **1931**, 1605; vgl. J. A. D. *Jeffreys*, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 2153.

[3] *J. H. Wood*, *C. S. Colburn*, *L. Cox* und *H. C. Garland*, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1540 (1944).

Völlig anders reagiert p-Benzochinon mit Cyanessigsäure in wäßriger Lösung ohne Zusatz von Alkalien, worauf hier näher eingegangen werden soll. Schon bei schwachem Erhitzen der beiden Komponenten nimmt die Lösung sofort eine dunkelrotbraune Farbe an, es entwickelt sich Kohlendioxyd und es scheidet sich ein in langen Nadeln kristallisierendes, stickstofffreies, schwarz gefärbtes Produkt ab. Es kann angenommen werden, daß demselben die Struktur eines 5,7,12,14-Tetrahydropentacen-1,4;6,13:8,11-trichinons IV zukommt, bzw. durch Enolisierung der Ketogruppen in Stellung 6 und 13 ein 6,13-Dihydro-dihydroxy-pentacen-1,4;8,11-dichinon entsteht.



IV: R = —H R_1 = —H
V: R = —CO—CH_3 R_1 = —H
VI: R = —CO—C_6H_5 R_1 = —H
VII: R = —H R_1 = —Br
VIII: R = —CO—CH_3 R_1 = —Br

Die Mutterlauge von IV wurde chromatographisch untersucht. Es konnte dabei Hydrochinon in größerer Menge isoliert werden, dagegen keine weiteren kristallinen Produkte. Daraus kann geschlossen werden, daß Chinon bei der Bildung von IV auch als Wasserstoffakzeptor dient.

Die erste Teilreaktion ist vielleicht eine Addition der Cyanessigsäure an Benzochinon unter Ausbildung einer Hydrochinonverbindung III. Die weitere Umsetzung müßte dann so verlaufen, daß nach der Decarboxylierung auch die beiden Cyangruppen, eventuell in Form von Blausäure, abgespalten werden; die auf diese Weise entstandenen „aktiven Methylengruppen" könnten dann mit zwei Molekülen Chinon reagieren und durch zwei weitere Moleküle Cyanessigsäure den Ringschluß zu Verbindung IV ergeben.

Abb. 1 zeigt das Absorptionsspektrum von IV, gelöst in Dioxan. Es ist gekennzeichnet durch die typischen Banden des Benzochinons sowie der höheren aromatischen Chinone (vgl. *H. Hartmann* und *E. Lorenz*[4]).

Substituierte Chinone, wie z. B. Toluchinon, Trimethylchinon oder Naphthochinon, ergeben mit Cyanessigsäure keine kristallinen Stoffe.

[4] *H. Hartmann* und *E. Lorenz*, Z. Naturforsch. 7a, 360 (1952).

Ebenso ist es nicht gelungen, mit Propyl-, Butyl- und Cyclopentylcyanessigsäure Substitutionsprodukte von IV zu erhalten. Bei Verwendung von Propylcyanessigsäure konnten aus dem Reaktionsgemisch geringe Mengen von IV isoliert werden, es erfolgt hier also eine Abspaltung des Propylrestes.

Die Verbindung IV ist in Natronlauge leicht löslich und bildet ein Diacetat und ein Dibenzoat V und VI. In Aceton oder Dioxan ist IV mit tiefroter Farbe löslich, die Farbe schlägt auf Zusatz von Alkalien über Violett in Blau um, wobei der Umschlag bei pH 7 bis 8 liegt. Die Verbindung bildet eine gelbbraune Küpe und zieht auf Baumwolle mit rotvioletter Farbe auf.

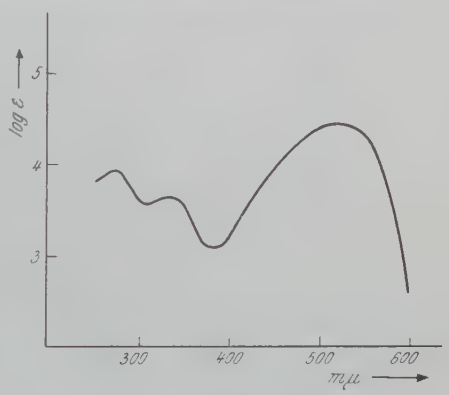
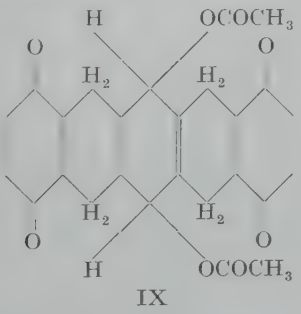


Abb. 1

Durch „reduzierende Acetylierung" von IV mit Zink und Essigsäureanhydrid oder durch Reduktion des Acetates V mit Zink und Eisessig kommt man zu einem gelb gefärbten Tetrahydrodiacetat IX, welches in feuchtem Zustand an der Luft leicht wieder zu V oxydiert wird. Durch Zinkstaubdestillation oder Zinkstaubschmelze ist es nicht gelungen, IV bis zur Pentacenstufe zu reduzieren.

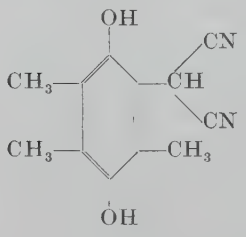


IX

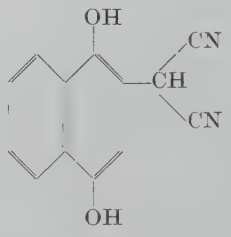
Als Chinon lagert IV leicht Brom an und geht in das Tetrabromderivat VII über; die Laugelöslichkeit bleibt erhalten. Mit Essigsäureanhydrid entsteht daraus das Tetrabrom-diacetat VIII. Der oxydative Abbau von IV mit $NaOH$-PbO_2 führt zu einer farblosen Säure und einem gefärbten Zwischenprodukt, worüber in Kürze berichtet wird.

Anschließend sei noch erwähnt, daß durch Verwendung von Malonsäuredinitril mit p-Benzochinon die Verbindung IV nicht erhalten werden

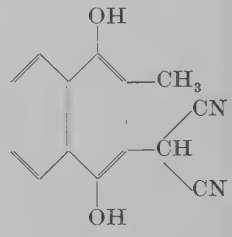
kann. Es entsteht vielmehr ohne Zusatz von Ammoniak dasselbe von *J. H. Wood*[3] in alkalischem Milieu erhaltene Hydrochinonderivat II. In analoger Weise reagieren Trimethylchinon, Naphthochinon und 2-Methylnaphthochinon zu den Hydrochinonen X, XI und XII.



X



XI



XII

Experimenteller Teil

1. *5,7,12,14-Tetrahydropentacen-1,4;6,13;8,11-trichinon (IV):* 4,3 g p-Benzochinon werden in 30 ml Wasser und 20 ml Aceton am Wasserbad gelöst, mit 6,8 g Cyanessigsäure, gelöst in 20 ml Wasser, versetzt und 3 Min. am Wasserbad erhitzt (die Reaktion ist exotherm, was bei größeren Ansätzen zu beachten ist). Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit verd. Aceton gewaschen. Ausb. 0,5 g. Schwarze glänzende Nadeln vom Schmp. über 350°. Die Ausbeute steigt auf 1,6 g, wenn kein Aceton als Lösungsmittel zugegeben und 15 Min. erhitzt wird. Das Reaktionsprodukt (IV) ist in diesem Fall jedoch mikrokristallin.

Löslich in Aceton, Dioxan und heißem Anilin. Mit konz. H_2SO_4 Violettfärbung.

$C_{22}H_{12}O_6$. Ber. C 70,97, H 3,24. Gef. C 70,68, H 3,63.

Die Mutterlauge von IV wird auf dem Wasserbad bis zur Sirupkonsistenz eingedunstet. Zu ihrer Untersuchung wird eine kurze Säule aus Aluminiumoxyd (standardisiert nach *Brockmann*) mit Eisessig-Methanol-Äther (1:4:4) benetzt und darauf 0,5 g Mutterlaugenrückstand, gelöst in Äther-Methanol (1:1) aufgetragen und mit dem gleichen Gemisch durchgespült. Das Eluat wird eingedunstet und der Rückstand sublimiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 172°, welche mit Hydrochinon keine Depression geben. Auf der Säule verbleibt nur ein geringfügiger brauner Farbring.

2. *Diacetat von IV (V):* 0,5 g IV werden mit 10 ml Essigsäureanhydrid und 0,4 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Die violette Lösung wird bald braun und es kommt zur Kristallisation. Nach dem Zersetzen mit Wasser wird abgesaugt und mit Alkohol angerieben. Ausb. 0,4 g. Violette Nadeln (V) aus Nitrobenzol vom Schmp. 324°.

$C_{26}H_{16}O_8$. Ber. C 68,43, H 3,53. Gef. C 68,37, 68,40, H 3,65, 3,81.

3. *Dibenzoat von IV (VI):* 0,5 g IV werden in 20 ml 4 n-NaOH gelöst und mit 1,9 g Benzoylchlorid 10 Min. geschüttelt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen mit Amylacetat angerieben. Aus Nitrobenzol bräunlichviolette Platten (VI) vom Schmp. 317°. Ausb. 0,4 g.

$C_{36}H_{20}O_8$. Ber. C 74,48, H 3,47. Gef. C 74,24, H 3,61.

4. *Tetrahydro-diacetat von IV (IX):* a) 0,5 g IV werden mit 5 g Zinkstaub, 10 ml Essigsäureanhydrid und 0,2 g wasserfr. Natriumacetat 30 Min. unter Rückfluß gekocht; die violette Lösung wird dabei fast farblos. Die heiße Flüssigkeit wird in einen Kolben mit 15 ml Wasser filtriert und bis zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids stehen gelassen. Nach dem Absaugen wird mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausb. 0,3 g. Aus Dioxan gelbe Prismen (IX) vom Schmp. 280° bei schnellem Erhitzen. In feuchtem Zustand sehr oxydationsempfindlich.

b) 0,2 g V werden mit 2 g Zinkstaub und 10 ml Eisessig 15 Min. unter Rückfluß gekocht, die gelbliche Lösung heiß filtriert und mit 30 ml Wasser versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Ausb. 0,15 g.

$C_{26}H_{20}O_8$. Ber. C 67,82, H 4,36. Gef. C 68,06, H 3,98.

5. *Tetrabromverbindung von IV (VII):* 0,5 g IV werden in einem Kolben mit 5 ml Brom übergossen und unter öfterem Umschütteln 15 Stdn. stehen gelassen. Danach wird die breiige Masse in eine flache Schale gegossen und das Brom abgedunstet. Der trockene Rückstand wird in Nitrobenzol aufgenommen und abgesaugt. Ausb. 0,6 g. Aus Nitrobenzol goldglänzende Plättchen (VII), Schmp. über 350°.

$C_{22}H_8Br_4O_6$. Ber. Br 46,46. Gef. Br 47,10.

6. *Diacetat der Tetrabromverbindung von IV (VIII):* 0,4 g VII werden mit 0,3 g wasserfr. Natriumacetat und 10 ml Essigsäureanhydrid 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Wasser wird abgesaugt und getrocknet. Ausb. 0,4 g. Aus Nitrobenzol glänzend-rote Plättchen (VIII), Schmp. über 350°.

$C_{26}H_{21}Br_4O_8$. Ber. Br 41,40. Gef. Br 41,10.

7. *Trimethylhydrochinon-malonitril (X):* 1,5 g Trimethylhydrochinon werden mit 1,3 g Malonsäuredinitril und 7 ml Wasser 1 Stde. unter Rückfluß am Wasserbad erhitzt. Der auskristallisierte Niederschlag wird abgesaugt und mit Alkohol angerieben. Ausb. 0,2 g. Aus Nitrobenzol gelbliche, flache Spieße. Schmp. 258°.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 66,65, H 5,59, N 12,96.
Gef. C 66,94, H 5,84, N 13,03.

8. *1,4-Naphthohydrochinon-2-malonitril (XI):* 1,6 g Naphthochinon werden in 10 ml Aceton am Wasserbad gelöst, mit 1,3 g Malonsäuredinitril in 4 ml Wasser versetzt und 30 Min. offen am Wasserbad erhitzt. Der eingedunstete Rückstand wird in 30 ml Wasser aufgenommen, der Niederschlag abgesaugt und mit wenig Alkohol angerieben. Ausb. 0,8 g. Aus Nitrobenzol flache Spieße; Schmp. 270° u. Zers.

$C_{13}H_8N_2O_2$. Ber. N 12,49. Gef. N 12,24.

9. *1,4-Naphthohydrochinon-2-methyl-3-malonitril (XII):* 1,7 g 2-Methylnaphthochinon werden mit 1,3 g Malonsäuredinitril und 15 ml Wasser 3 Stdn. am Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die blau gefärbte Lösung wird dann am Wasserbad zur Trockne eingedunstet und mit wenig Alkohol angerieben. Ausb. 0,8 g. Aus Nitrobenzol braune Spieße vom Schmp. 255—257°.

$C_{14}H_{10}N_2O_2$. Ber. N 11,76. Gef. N 11,69.

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung, 16. Mitt.:

Kinetik der Reaktionen des Nitrosoacidiumions und des Distickstofftrioxyds mit diazotierbaren Aminen[1]

Von

Hermann Schmid und **Christoph Essler**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Mai 1960)

1. Unsere bereits veröffentlichte Bestimmung der gesamten Geschwindigkeitsgleichung der Diazotierung des Anilins in perchlorsaurer Lösung bei 0° C[2, XIV]

$$\frac{\mathrm{d}\,(C_6H_5N_2^+)}{\mathrm{d}\,t} = [RNH_3^+]\,[HNO_2]\left\{k_1 + k_2\frac{[HNO_2]}{[H^+]} + \frac{m\,\gamma^2}{a_{H_2O}}\,(k_3 + k_4\,m)\right\}$$

(γ Aktivitätskoeffizient, m Molalität der Perchlorsäure, a_{H_2O} Aktivität des Wassers) wurde durch die bei 15°C und 25°C ergänzt.

---

[1] Originalvortrag von *Hermann Schmid* bei der Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Stuttgart, 27. April 1960.

[2] I. *H. Schmid* und *G. Muhr*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 421 (1937); II. *H. Schmid*, Z. Elektrochem. **43**, 626 (1937); III. *H. Schmid*, Atti X. Congr. internat. Chim. Roma **2**, 484 (1938); IV. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **83**, 346 (1952); V und VI. *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Mh. Chem. **84**, 829, 842 (1953); VII. *H. Schmid*, Mh. Chem. **85**, 424 (1954); Zusammenfassender Ber.: *H. Schmid*, Chemiker-Ztg. **78**, 565, 683 (1954); VIII. *H. Schmid*, Mh. Chem. **86**, 668 (1955); IX. *H. Schmid* und *A. F. Sami*, Mh. Chem. **86**, 904 (1955); X. *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Mh. Chem. **87**, 560 (1956); XI. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **88**, 411 (1957); *H. Schmid*, Mh. Chem. **88**, 161, 344 (1957); XII. *H. Schmid* und *M. G. Fouad*, Mh. Chem. **88**, 631 (1957); *H. Schmid*, Österr. Pat. 191 399, Kl. 12 e_2 (Juni 1957); *H. Schmid*, Chemiker-Ztg. **81**, 603 (1957); XIII. und XIV. *H. Schmid* und *Ch. Essler*, Mh. Chem. **88**, 1110 (1957); **90**, 222 (1959); XV. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **90**, 903 (1959).

Weiters wurde das gesamte Zeitgesetz für die Diazotierung des o-, m-, p-Chloranilins und des o-, m-, p-Toluidins in perchlorsaurer Lösung bei 0°C und 25°C aufgestellt.

2. Aus der Gesamtgeschwindigkeitsgleichung wurden die Zeitgesetze der Reaktionen des aromatischen Amins mit dem hydratisierten Nitrosylion einerseits, mit dem Distickstofftrioxyd andererseits herausgeschält.

3. Die diesen Geschwindigkeitsgleichungen zugeordneten Geschwindigkeitskoeffizienten stehen ebenso wie die von uns[2, X, XIII] bereits veröffentlichten Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung aromatischer Amine durch Nitrosylchlorid zur Basenstärke der aromatischen Amine in gleicher Beziehung wie die Katalysekoeffizienten der allgemeinen Säure-Basenkatalyse zur Basenstärke des Katalysators (*Brönsted*sche Beziehung).

4. Es werden die absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen der aromatischen Amine mit dem hydratisierten Nitrosylion und mit Distickstofftrioxyd für 25°C berechnet und mit den bereits veröffentlichten absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen der aromatischen Amine mit Nitrosylchlorid verglichen.

5. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung aromatischer Amine steigen in der Reihenfolge der Nitrosierungsmittel N_2O_3, NOCl, $H_2O \cdot NO^-$ stark an. Diese Reihenfolge läßt sich mit der Beziehung in Einklang bringen, daß der Geschwindigkeitskoeffizient der Nitrosierung aromatischer Amine um so größer ist je größer die Gleichgewichtskonstante der Hydrolyse des Nitrosierungsmittels zu hydratisiertem Nitrosylion ist. In Analogie zur Säurestärke wird diese Hydrolysenkonstante als Nitrosierungsstärke bezeichnet.

Es wird gezeigt, daß salpetrige Säure als Nitrosierungsmittel nicht in Erscheinung treten kann.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung aromatischer Amine durch das hydratisierte Nitrosylion sind am größten, bei 25°C ist die Größenordnung 10^{10} je Sekunde.

6. Im Anschluß an die Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten $\varkappa_1$ der anorganischen Startreaktion der Diazotierung durch *H. Schmid* und *A. Woppmann*[2, XV]

$$HNO_2 + H_3O^+ \underset{\varkappa'_1}{\overset{\varkappa_1}{\rightleftarrows}} H_2O \cdot NO^+ + H_2O$$

werden der Geschwindigkeitskoeffizient $\varkappa_1'$ der Gegenreaktion und die Geschwindigkeitskoeffizienten der Hin- und Rückreaktion $\varkappa_2$ und $\varkappa_2'$,

$$H_2O \cdot NO^+ + NO_2^- \underset{\varkappa'_2}{\overset{\varkappa_2}{\rightleftarrows}} H_2O + N_2O_3$$

für 25° C berechnet.

Nach unseren bisherigen Forschungsergebnissen[2] geht der Mechanismus der Diazotierung über eine Fülle von Folgereaktionen, die aus dem folgenden Reaktionsschema zu ersehen sind:

$$RNH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons RNH_2 + H_3O^+$$
$$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_2^- + H_3O^+$$
$$HNO_2 + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O \cdot NO^+ + H_2O$$
$$H_2O \cdot NO^+ + NO_2^- \rightleftharpoons N_2O_3 + H_2O$$
$$H_2O \cdot NO^+ + ClO_4^- \text{ (oder z. B. } Cl^-, Br^-, NO_3^-) \rightleftharpoons NOClO_4 \text{ (NOCl, NOBr, } N_2O_4) +$$
$$H_2O \cdot NO^+ + RNH_2 \longrightarrow RNH_2NO^+ + H_2O$$
$$N_2O_3 + RNH_2 \longrightarrow RNH_2NO^+ + NO_2^-$$
$$NOClO_4 \text{ (oder z. B. NOCl, NOBr)} + RNH_2 \longrightarrow RNH_2NO^+ + ClO_4^- (Cl^-, Br^-)$$
$$NOClO_4 \text{ (oder z. B. } N_2O_4) + RNH_3^+ \longrightarrow RNH_2NO^+ + HClO_4 (HNO_3)$$
$$HClO_4 \text{ (oder } HNO_3) + H_2O \rightleftharpoons ClO_4^- (NO_3^-) + H_3O^+$$
$$RNH_2NO^+ + H_2O \longrightarrow RNHNO + H_3O^+$$
$$RNHNO \longrightarrow RN_2OH$$
$$RN_2OH \longrightarrow RN_2^+ + OH^-$$
$$OH^- + H_3O^+ \rightleftharpoons 2\,H_2O$$

Das Ion des Amins steht mit dem nichtionisierten Amin, die salpetrige Säure mit dem Nitrition ständig im laufenden Gleichgewichte. Die Startreaktion der Diazotierung ist der Umsatz der salpetrigen Säure mit Hydroxoniumion zu Nitrosoacidiumion, wie *C. K. Ingold* und *E. D. Hughes*[3] die Verbindung der salpetrigen Säure mit dem Wasserstoffion nennen. Der eine von uns (*H. Schmid*) berichtete bereits ausführlich über die von ihm und *A. Woppmann* studierte Kinetik der Bildung des Nitrosoacidiumions bei der Diazotierung am 2. September 1959 beim XVII. Internationalen Kongresse für reine und angewandte Chemie in München[2, XV].

Wir machten in dieser Mitteilung die Annahme, daß das Nitrosoacidiumion das hydratisierte Nitrosylion sei. Nach einer privaten Mitteilung des Herrn *F. Seel* vom 23. Februar 1960 schließt er aus spektralphotometrischen Untersuchungen, daß durch Protonierung der salpetrigen Säure das hydratisierte Nitrosylion entsteht.

Der Umsatz des hydratisierten Nitrosylions mit dem Nitrition führt — der Anschauung von *C. K. Ingold* und *E. D. Hughes*[4] folgend — zu Distickstofftrioxyd. Die hier zur Diskussion stehenden Reaktionen sind die Übertragung des Nitrosylions vom Nitrosoacidiumion (hydratisierten Nitrosylion) und vom Distickstofftrioxyd auf die nichtionisierten Amine unter Bildung des Ions RNH_2NO^+, das durch Abspaltung des Wasserstoffions in Nitrosamin RNHNO und schließlich in Diazoniumion RN_2^+ übergeht.

Um die Kinetik dieser Reaktionen aus der Fülle der Teilreaktionen möglichst genau herausschälen zu können, sind die kinetischen Messungen der Diazotierung in einer Säure vorzunehmen, deren spezifischer Einfluß

[3] *C. K. Ingold*, Bull. soc. chim. France [5] **19**, 667 (1952).

[4] Anm. 3 und *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 90.

auf die Reaktionsgeschwindigkeit erst bei höheren Säurekonzentrationen ins Gewicht fällt. Unsere kinetische Untersuchung der Diazotierung des Anilins in perchlorsaurer Lösung[2, XIV] zeigte, daß der spezifische Einfluß der Perchlorsäure durch Bildung von Nitrosylperchlorat als zusätzliches Nitrosierungsmittel erst bei etwa 0.3 Molen je Liter Lösung in Erscheinung tritt; daher sind die kinetischen Messungen der Diazotierung in Perchlorsäure zur Lösung des vorliegenden Problems besonders geeignet. Wir fanden für die Gesamtgeschwindigkeitsgleichung der Diazotierung in perchlorsaurer Lösung[2, XIV]

$$\frac{\mathrm{d}(C_6H_5N_2^+)}{\mathrm{d}t} = T_1 + T_2 + T_3 + T_4$$

$$T_1 = k_1 [C_6H_5NH_3^+] [HNO_2]$$

$$T_2 = k_2 \frac{[C_6H_5NH_3^+] [HNO_2]^2}{[H^+]}$$

$$T_3 = k_3 [C_6H_5NH_3^+] [HNO_2] \frac{m \cdot \gamma^2}{a_{H_2O}}$$

$$T_4 = k_4 [C_6H_5NH_3^+] [HNO_2] \frac{m^2 \gamma^2}{a_{H_2O}}$$

wobei m die Molalität der Perchlorsäure, γ der Aktivitätskoeffizient der Perchlorsäure, a_{H_2O} die Aktivität des Wassers in der Perchlorsäurelösung und die eckig geklammerten Symbole die wirklichen Konzentrationen in Molen je Liter Lösung bedeuten.

Während in die Geschwindigkeitsterme T_3 und T_4 die Aktivität der Perchlorsäure eingeht[5], sind die Terme T_1 und T_2 unabhängig von der Natur der Säure. Die Geschwindigkeitsterme T_1 und T_2 entsprechen den Zeitgesetzen der uns hier interessierenden Reaktionen des hydratisierten Nitrosylions und des Distickstofftrioxyds mit den aromatischen Aminen, denn die Terme T_1 und T_2 können in nachfolgender Weise transformiert werden:

$$T_1 = k_1 [RNH_3^+] [HNO_2] = k_1' [RNH_2] [H^+] [HNO_2] = \\ = k_1'' [RNH_2] [H_2O \cdot NO^+]$$

$$T_2 = k_2 \frac{[RNH_3^+] [HNO_2]^2}{[H_3O^+]} = k_2' [RNH_2] [HNO_2]^2 = k_2'' [RNH_2] [N_2O_3].$$

Die bereits veröffentlichte Bestimmung der gesamten Geschwindigkeitsgleichung der Diazotierung des Anilins bei 0° C[2, XIV] wurde durch die bei

[5] Nach *H. Schmid* und *Ch. Essler*[2, XIV] entspricht T_3 der Teilreaktion: $C_6H_5NH_2 + NOClO_4 \longrightarrow C_6H_5NH_2NO^+ + ClO_4^-$, T_4 der Reaktion: $C_6H_5NH_3^+ + NOClO_4 \longrightarrow C_6H_5NH_2NO^+ + HClO_4$.

15° C und 25° C ergänzt. Weiters wurde das gesamte Zeitgesetz für o-, m-, p-Chloranilin und o-, m-, p-Toluidin bei 0° C und 25° C aufgestellt.

Die Konzentrationen der Amine und der salpetrigen Säure wurden von $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ Mol je Liter, die Konzentration der Perchlorsäure von 0,05 bis 4 Mol je Liter Lösung und die Reaktionszeit von 0,25 bis 3 Minuten variiert. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte wie bisher, nämlich in der Weise, daß der chemische Vorgang in geeigneten Zeitabständen nach Reaktionsbeginn mittels phenolhaltiger Kalilauge gestoppt und der entstandene Azofarbstoff auf photometrischem Wege quantitativ bestimmt wurde.

Für die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Geschwindigkeitsterme waren folgende Befunde maßgebend: Der Term T_1 ist unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration und erstreckt sich somit über den gesamten Konzentrationsbereich der Perchlorsäure. Während die Terme T_3 und T_4 über einer Perchlorsäurekonzentration von etwa 1 Mol je Liter Lösung mit der Säurekonzentration erheblich ansteigen, geht der prozentuelle Beitrag des Terms T_2 zur Diazotierungsgeschwindigkeit infolge seiner reziproken Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration stark zurück.

Die in nachfolgender Tabelle angeführten Geschwindigkeitskoeffizienten sind das Ergebnis von über 700 kinetischen Messungen. Ihre Werte, in die Gesamtgeschwindigkeitsgleichung eingesetzt, ergeben den berechneten Umsatz, der mit dem experimentell gefundenen Umsatz gut übereinstimmt (Siehe [2, XIV]). Für einen Gesamtumsatz von weniger als 10% des im Unterschuß befindlichen Reaktionspartners wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten auf differentiellem Wege berechnet; für einen Gesamtumsatz über 10% des im Unterschuß befindlichen Reaktionspartners wurde die integrierte Form der Geschwindigkeitsgleichung angewendet. Die Integration erfolgte durch nachstehendes Näherungsverfahren:

Die gesamte Geschwindigkeitsgleichung mit den Termen T_1 bis T_4 wird in folgende Form gebracht:

$$\frac{\mathrm{d}(RN_2^+)}{\mathrm{d}t} = [RNH_3^+][HNO_2]\left\{k_1 + \frac{k_2}{[H^+]}[HNO_2] + k_3 \frac{m\gamma^2}{a_{H_2O}} + k_4 \frac{m^2\gamma^2}{a_{H_2O}}\right\}$$

$$= [RNH_3^+][HNO_2]\left\{K + \frac{k_2}{[H^+]}[HNO_2]\right\}$$

$$\text{wobei} \quad K = k_1 + \frac{m \cdot \gamma^2}{a_{H_2O}}[k_3 + k_4 m].$$

Ist a die analytische Anfangskonzentration des Anilins, b die der salpetrigen Säure und x die Konzentration des Diazoniumions, das bis zur Zeit t gebildet wurde, so ist

$$\frac{dx}{dt} = (a - x)(b - x)\left(K + \frac{k_2}{[H^+]}(b - x)\right)$$

$$= (a - x)(b - x)\frac{k_2}{[H^+]}\left(K\frac{[H^+]}{k_2} + b - x\right).$$

Tabelle 1. Geschwindigkeitskoeffizienten je Minute

Amin	Temperatur °C	k_1	k_2	k_3	k_4
Anilin	0	2	450	2	1,75
	15	5	1600	12	6
	25	7	3400	42	13
o-Chloranilin	0	25[6]	600	30	1,5
	25	500	6000	500	65
m-Chloranilin	0	9	650	2	1
	25	80	6000	90	12
p-Chloranilin	0	5	650	0,2	0,45
	25	30	6000	40	5
o-Toluidin	0	2,5	350	7	16
	25	11	3000	120	120
m-Toluidin	0	1,8	500	5	12,5
	25	6	3000	100	120
p-Toluidin	0	1	350	4	13
	25	3	3000	55	120

Im Zusammenhalt mit den Versuchen, bei denen der Gesamtumsatz unter 10% des im Unterschuß befindlichen Reaktionspartners ist, ergibt sich für unsere Versuche, bei denen die integrierte Form der Geschwindigkeitsgleichung anzuwenden ist,

$$x < K\frac{[H^+]}{k_2} + b.$$

[6] *E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *J. H. Ridd* (J. Chem. Soc. [London] **1958**, 77) fanden dasselbe Zeitgesetz, dem der Geschwindigkeitskoeffizient k_1 zugeordnet ist, für o-Chloranilin bei Perchlorsäurekonzentrationen 0,005 bis 0,02 Mol und Salpetrigsäurekonzentrationen unter 10^{-4} Mol je Liter Lösung.

Daher gilt annähernd das Zeitgesetz

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \left(K + \frac{bk_2}{[\mathrm{H}^+]}\right)(a - x)(b - x)$$

in der leicht integrierbaren Form der Geschwindigkeitsgleichung einer Reaktion 2. Ordnung.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 und k_2, die sich auf die Nitrosierung der aromatischen Amine durch hydratisiertes Nitrosylion und Distickstofftrioxyd beziehen, stehen im Gegensatz zu den Geschwindigkeitskoeffizienten k_3 und k_4, die mit Nitrosylperchlorat als Nitrosierungsmittel im Zusammenhang stehen, in einfacher Beziehung zur Basenstärke der aromatischen Amine (Abb. 1, 2, 3, 4).

$$K_B = \frac{[\mathrm{RNH_3^+}][\mathrm{OH^-}]}{[\mathrm{RNH_2}]} = \frac{[\mathrm{RNH_3^+}]K_W}{[\mathrm{RNH_2}][\mathrm{H^+}]}\,.$$

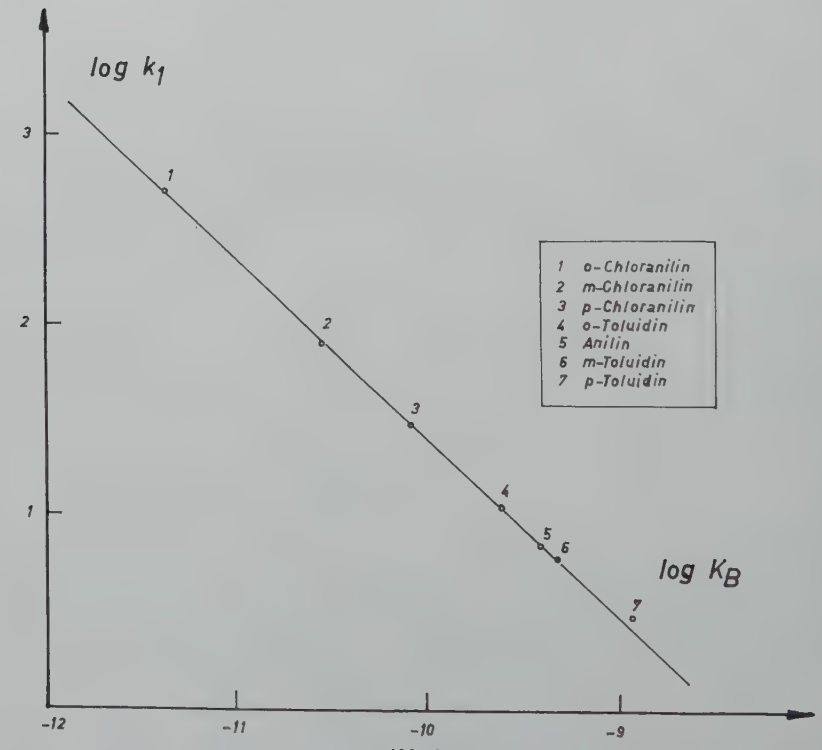


Abb. 1

[7] Numerische Werte der Basenstärke s. *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Mh. Chem. **87**, 568 (1956); *H. Schmid* und *Ch. Essler*, Mh. Chem. **88**, 1111 (1957). $K_W = 1{,}008 \cdot 10^{-14}$ für 25° C. *H. S. Harned* und *W. J. Hamer*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2198 (1933).

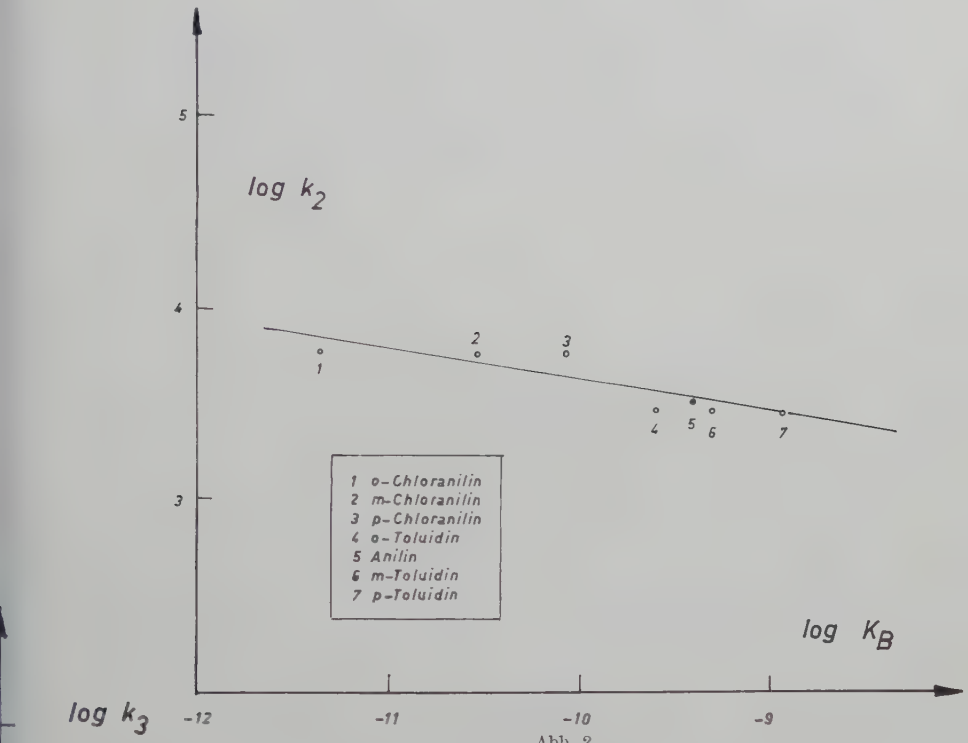

log k_2
5
4
3
1
2
3
4
5
6
7
1 o-Chloranilin
2 m-Chloranilin
3 p-Chloranilin
4 o-Toluidin
5 Anilin
6 m-Toluidin
7 p-Toluidin
log K_B
log k_3
-12
-11
-10
-9

Abb. 2

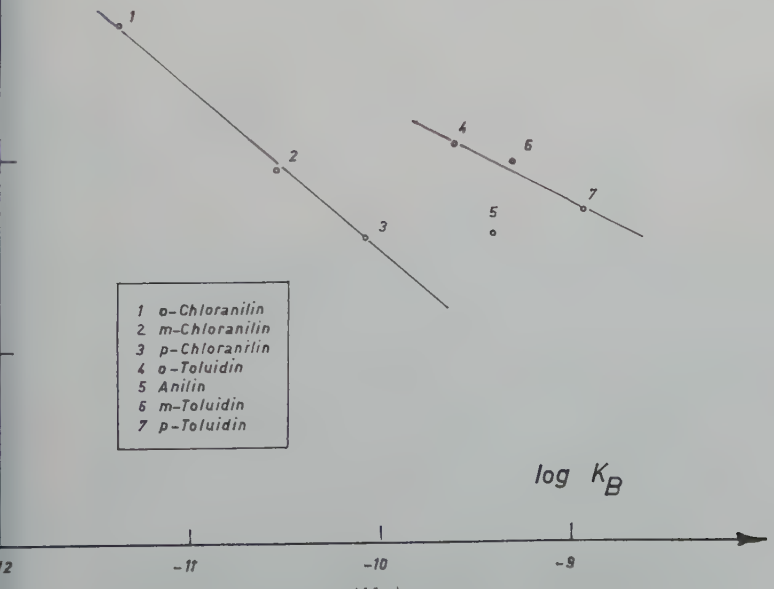

1
2
3
4
5
6
7
1 o-Chloranilin
2 m-Chloranilin
3 p-Chloranilin
4 o-Toluidin
5 Anilin
6 m-Toluidin
7 p-Toluidin
log K_B
-11
-10
-9

Abb.

Die Logarithmen der Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 und k_2 sinken mit dem Logarithmus der Basenstärke der aromatischen Amine linear ab. Je schwächer die Base ist, um so größer ist der Geschwindigkeitsterm T_1 und T_2 der Diazotierung. Je schwächer die Base ist, um so größer ist aber auch bei gleichen Konzentrationen des Ions des aromatischen Amins und des

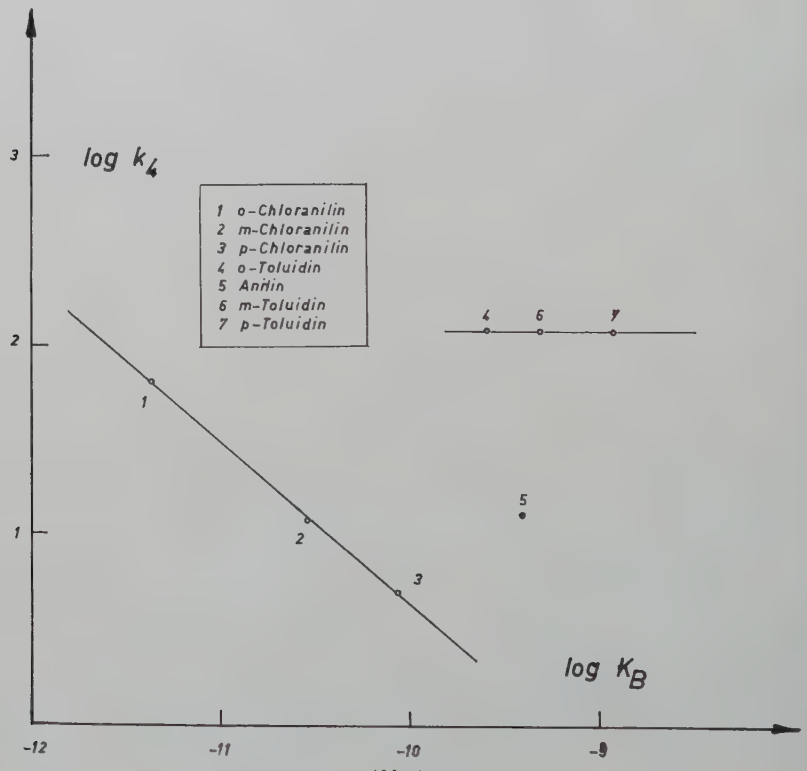


Abb. 4

Wasserstoffions die Konzentration des nicht ionisierten Amins. Wir haben also die beiden Geschwindigkeitsterme in nachstehender Weise zu transformieren:

$$T_1 = k_1 [RNH_3^+] [HNO_2] =$$

$$= k_1 \frac{K_B}{K_W} [RNH_2] [H^+] [HNO_2] =$$

$$= k_1' [RNH_2] [H^+] [HNO_2] =$$

$$= k_1 \frac{K_B}{K_W K_1} [RNH_2] [H_2ONO^+] \quad \text{für} \quad K_1 = \frac{[H_2ONO^+]}{[HNO_2] [H^+]}$$

$$= \frac{k_1'}{K_1} [RNH_2] [H_2O \cdot NO^+]$$

$$= k_1'' [RNH_2] [H_2ONO^+]$$

$$T_2 = k_2 \frac{[RNH_3^+] [HNO_2]^2}{[H^+]} =$$

$$= k_2 \frac{K_B}{K_W} [RNH_2] [HNO_2]^2$$

$$= k_2' [RNH_2] [HNO_2]^2$$

$$= k_2 \frac{K_B}{K_W K_2} [RNH_2] [N_2O_3] \quad \text{für} \quad K_2 = \frac{[N_2O_3]}{[HNO_2]^2}$$

$$= \frac{k_2'}{K_2} [RNH_2] [N_2O_3]$$

$$= k_2'' [RNH_2] [N_2O_3].$$

Der Vergleich der Geschwindigkeitsgesetze der Diazotierung verschiedener aromatischer Amine mit deren Basenstärken zeigt also erst auf, daß die Reaktion der salpetrigen Säure mit den aromatischen Aminen nicht im Sinne der Gleichung

$$RNH_3^+ + HNO_2 = RNH_2NO^+ + H_2O$$

sondern nach der Gleichung

$$RNH_2 + H_2O \cdot NO^+ = RNH_2NO^+ + H_2O$$

erfolgt.

Die Logarithmen der Geschwindigkeitskoeffizienten k_1' und k_2' steigen hingegen linear mit dem Logarithmus der Basenstärke der aromatischen Amine (Abb. 5, 6).

$\ln k_1' = \ln \alpha + \beta \ln K_B$, wobei α und β Konstante sind. Nach obiger Gleichung ist

$k_1' = k_1 \frac{K_B}{K_W}$, somit ergibt sich für die Beziehung von k_1 und K_B:

$\ln k_1 = \ln \alpha + \ln K_W + (\beta - 1) \ln K_B$, wobei β ein echter Bruch ist. Wenn wir den Index 1 gegen den Index 2 austauschen, erhalten wir die analoge Beziehung zwischen k_2 und K_B. Wir sehen also, daß die Logarithmen der Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 und k_2 linear mit dem Logarithmus der Basenstärke der aromatischen Amine abnehmen.

Wir haben bereits die gleiche Beziehung der Geschwindigkeitskoeffizienten zur Basenstärke der aromatischen Amine für die Chlorion-

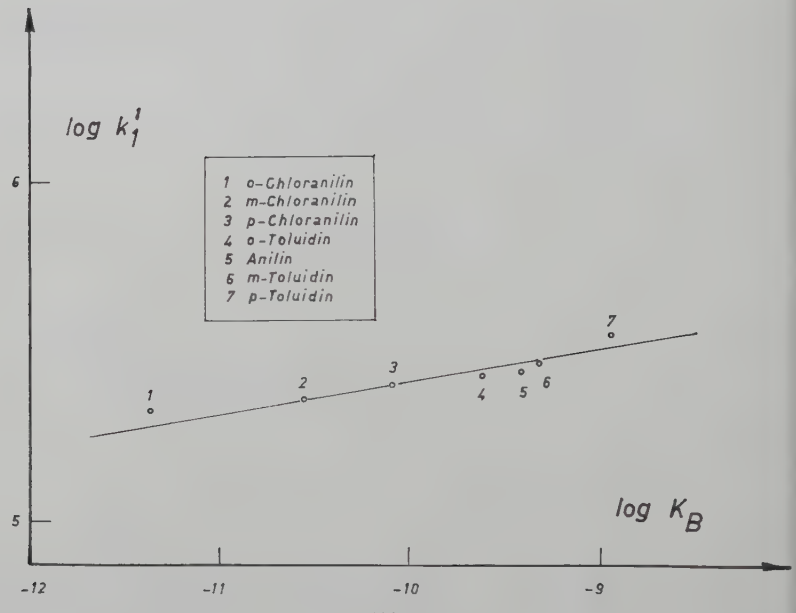

log k_1'
1 o-Chloranilin
2 m-Chloranilin
3 p-Chloranilin
4 o-Toluidin
5 Anilin
6 m-Toluidin
7 p-Toluidin
log K_B
6
5
-12
-11
-10
-9

Abb. 5

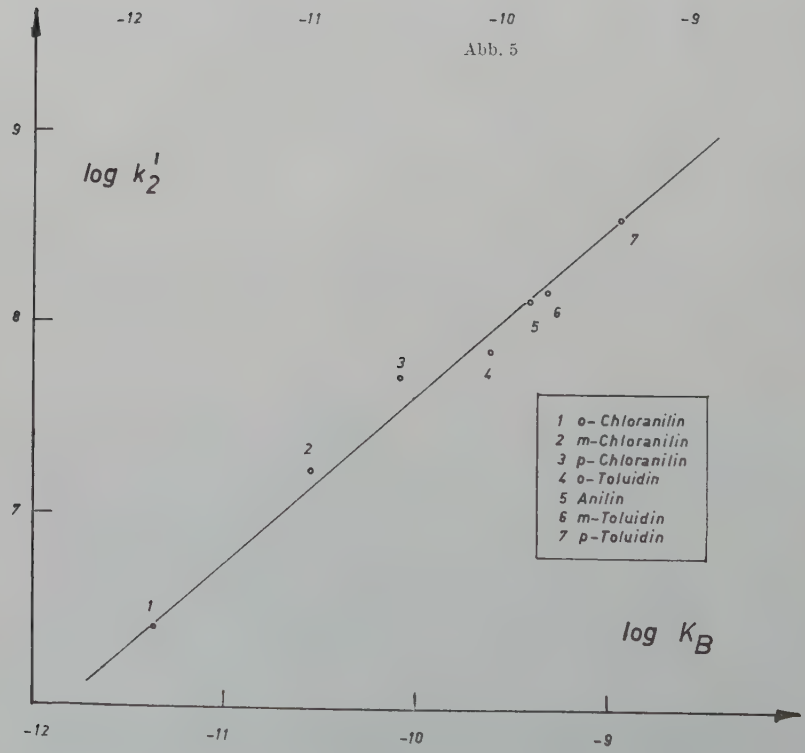

log k_2'
1 o-Chloranilin
2 m-Chloranilin
3 p-Chloranilin
4 o-Toluidin
5 Anilin
6 m-Toluidin
7 p-Toluidin
log K_B
9
8
7
-12
-11
-10
-9

Abb. 6

katalyse der Diazotierung aromatischer Amine gefunden[2, X, XIII] (Abb. 7)[8]. Der Geschwindigkeitsterm für die Halogenion (Cl^-, Br^-)-katalyse der Diazotierung ist nach *H. Schmid, G. Muhr* und *V. Schubert*[2, I, II]

$$T = k_{Hlg}\,[RNH_3^+]\,[HNO_2]\,[Hlg^-]$$
$$= k\,a_{RNH_2}\,[NOHlg]$$

für $k = \dfrac{k_{Hlg} \cdot K_B \cdot K a_{H_2O}}{K_W \gamma^2}$, wobei γ der Aktivitätskoeffizient der Halogenwasserstoffsäure ist und $K = \dfrac{[HNO_2]\,a_{H^+} \cdot a_{Hlg^-}}{[NOHlg]\,a_{H_2O}}$.

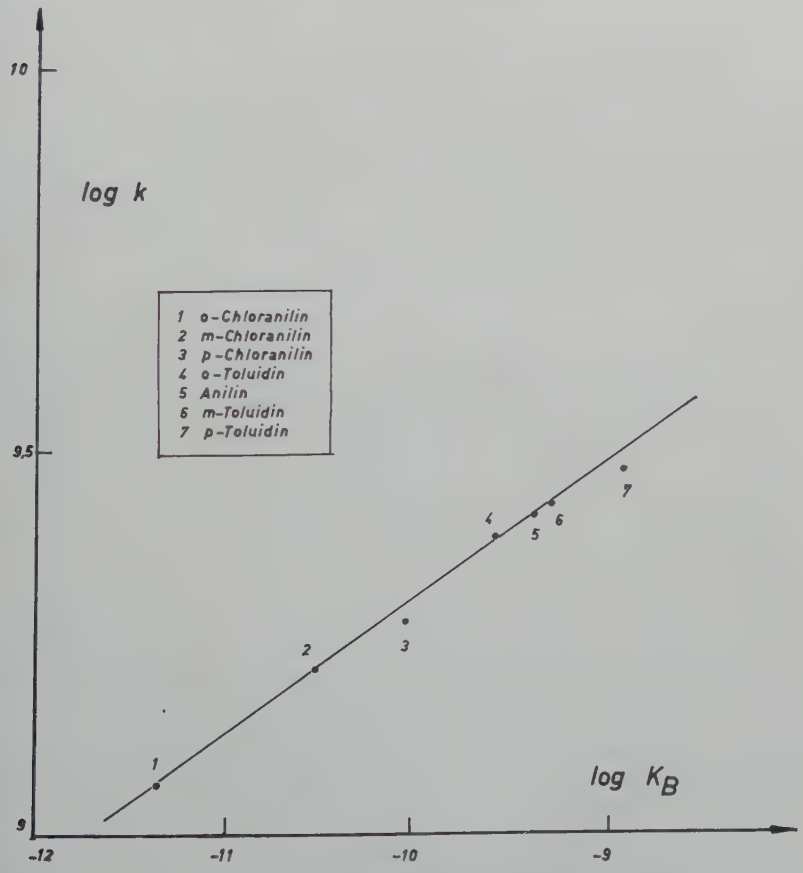


Abb. 7

[8] Die β-Werte lassen sich als Tangens des Neigungswinkels der Geraden in den Abb. 5, 6 und 7 unmittelbar aus den Abbildungen entnehmen.

	N_2O_3	NOCl	$H_2O \cdot NO^+$
β	0,88	0,179	0,097

Wir haben die Gleichgewichtskonstante der Nitrosylchlorid- und der Nitrosylbromidhydrolyse für verschiedene Temperaturen[9, 10] gemessen, konnten also den absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten k berechnen[2, X, XIII]. Für 25° C fanden wir beispielsweise K (NOCl) = 880 (*H. Schmid* und *A. Maschka*[9] K (NOBr) = 19,6 (*H. Schmid, G. Ruess* und *K. Pinz*[10]).

Messungen der Gleichgewichtskonstante $K_1 = \frac{[H_2ONO^+]}{[HNO_2]\,[H^+]}$ liegen einerseits von *K. Singer* und *P. A. Vamplew*[11], andererseits von *T. A. Turney* und *G. A. Wright*[12] vor.

Die letzteren berechneten für 25° C $K_1 = 3 \cdot 10^{-7}$. Von der Gleichgewichtskonstante $K_2 = \frac{[N_2O_3]}{[HNO_2]^2}$ liegen keine direkten Messungen vor. Sie wurden von *Turney* und *Wright* nur aus thermodynamischen Daten berechnet. Nach dieser Rechnung ergibt sich für 25° C $K_2 = 9 \cdot 10^{-3}$. Wenn wir diese Werte für K_1 und K_2 als hinlänglich gesichert ansehen, können wir aus unseren kinetischen Daten die absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung der nicht ionisierten aromatischen Amine mittels Nitrosoacidiumion und Distickstofftrioxyd ebenso berechnen wie wir die absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten für die Nitrosierung durch Nitrosylchlorid, beziehungsweise Nitrosylbromid ermittelt haben (siehe Geschwindigkeitsgleichung Seite 492). In der folgenden Tabelle (Tab. 2) sind für 25° C diese absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten und die absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung aromatischer Amine durch Nitrosylchlorid, die wir schon früher ermittelten[2, X, XIII] nach steigender Basenstärke der aromatischen Amine geordnet.

Tabelle 2. 25° C, Geschwindigkeitskoeffizient e Sekunde

Reaktant 1 / Reaktant 2	o-Chloranilin	m-Chloranilin	p-Chloranilin	o-Toluidin	Anilin	m-Toluidin	p-Toluidin
N_2O_3	$4{,}7 \cdot 10^6$	$3{,}2 \cdot 10^7$	$9{,}3 \cdot 10^7$	$1{,}4 \cdot 10^8$	$2{,}5 \cdot 10^8$	$2{,}7 \cdot 10^8$	$6{,}5 \cdot 10^8$
NOCl	$1{,}2 \cdot 10^9$	$1{,}6 \cdot 10^9$	$1{,}9 \cdot 10^9$	$2{,}4 \cdot 10^9$	$2{,}6 \cdot 10^9$	$2{,}7 \cdot 10^9$	$3{,}0 \cdot 10^9$
$H_2O \cdot NO^+$	$1{,}2 \cdot 10^{10}$	$1{,}3 \cdot 10^{10}$	$1{,}4 \cdot 10^{10}$	$1{,}5 \cdot 10^{10}$	$1{,}54 \cdot 10^{10}$	$1{,}6 \cdot 10^{10}$	$2{,}0 \cdot 10^{10}$
$K_B \cdot 10^{12}$	4,3	28,8	84,5	247	397	492	1180

[9] *H. Schmid* und *A. Maschka*, Z. physik. Chem. **49** B, 171 (1941). *H. Schmid* und *K. Ableidinger* s. *H. Schmid*, Mh. Chem. **85,** 435 (1954) und Chemiker-Ztg. **78,** 570, 571 (1954).

[10] *H. Schmid, K. Pinz* und *G. Ruess*, s. *H. Schmid*, Mh. Chem. **85,** 433 (1954) und *H. Schmid* und *M. G. Fouad*, Mh. Chem. **88,** 635 (1957).

[11] *K. Singer* und *P. A. Vamplew*, J. Chem. Soc. [London] **1956,** 3971.

[12] *T. A. Turney* und *G. A. Wright*, J. Chem. Soc. [London] **1958,** 2415.

Wie wir bereits[2, X] hervorgehoben haben, ist die Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten k_1'', k_2'' und k und der Basenstärke analog der der allgemeinen Säure-Basenkatalyse von *Brönsted*[13]. Die zeitbestimmende Reaktion bei der allgemeinen Säure-Basen-Katalyse ist der Übergang des Protons vom Protondonator zur nucleophilen Reaktionsstelle des als Base wirkenden Reaktanten; bei der Nitrosierung des Aminostickstoffs tritt an Stelle des Protons das Nitrosylion. Bei Annäherung der NO^+-Gruppe des Nitrosylion-donators an den Aminostickstoff des sehr leicht polarisierbaren aromatischen Amins wird am Aminostickstoff eine so hohe Elektronendichte erzeugt, daß Anlagerung des positiven Nitrosylions an den durch Polarisierung negativen Aminostickstoff erfolgt[2, VIII]. Bei allen drei Nitrosierungsmitteln wird das kinetische Verhalten der Chloraniline ebenso wie deren Basenstärke durch die elektronenanziehende Wirkung des Chloratoms völlig erklärt[2, X]. Das kinetische Verhalten der Toluidine zu den drei Nitrosierungsmitteln resultiert aus den beiden gegenläufigen Effekten: elektronenabstoßende Wirkung der Methylgruppe und sterische Hinderung[2, XIII].

Die Methylgruppe in der m- und p-Stellung zur Aminogruppe erhöht durch ihre Elektronenabstoßung die Elektronendichte an dem durch den Nitrosyliondonator polarisierten Aminostickstoff, die Geschwindigkeitskoeffizienten des m- und p-Toluidins sind daher größer als die des Anilins. Die Methylgruppe in o-Stellung zur Aminogruppe zeigt den Orthoeffekt. Offenbar hindert die infolge der Elektronenabstoßung positiv geladene Methylgruppe in Orthostellung die Annäherung der positiv geladenen Reaktionsstelle (NO^+-Gruppe) an den Aminostickstoff. Auch im m-Toluidin zeigt sich noch dieser hemmende Einfluß, da der Geschwindigkeitskoeffizient des m-Toluidins kleiner als der des p-Toluidins ist. Die beiden Effekte spiegeln sich auch in der Basenstärke der Toluidine wieder.

Weiters ist aus der Tab. 2 zu ersehen, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung der aromatischen Amine in der Reihenfolge der Nitrosierungsmittel N_2O_3, NOCl, $H_2O \cdot NO^+$ stark ansteigen. Diese Reihenfolge entspricht der Beziehung, daß der Geschwindigkeitskoeffizient der Nitrosierung eines aromatischen Amins um so größer ist, je größer die Gleichgewichtskonstante der Hydrolyse des Nitrosierungsmittels zu hydratisiertem Nitrosylion ist[14]. Diese Gleichgewichtskonstante möge in Analogie zur Säurestärke[13] Nitrosierungsstärke genannt

---

[13] Siehe z. B. *H. Schmid*, Handb. Katalyse, herausgeg. v. *G. M. Schwab*, **VII**, S. 1 ff. Springer-Verlag, Wien 1943.

[14] Da die Polarisierung der Nitrosierungsmittel durch die am Aminostickstoff auftretende Elektronenanhäufung nicht berücksichtigt ist, ist die vorliegende Beziehung nur annähernd gültig. s. *H. Schmid* und *M. G. Fouad*, Mh. Chem. **88**, 637 (1957).

werden. Die Gleichgewichtskonstanten dieser Hydrolysen lassen sich aus den obigen Gleichgewichten berechnen.

$$N_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2O \cdot NO^+ + NO_2^-$$

$$\frac{[H_2O \cdot NO^+]\,[NO_2^-]}{[N_2O_3]} = \frac{K_1 \cdot K_S}{K_2} \qquad K_S = \frac{[H^+]\,[NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

$$= \frac{3 \cdot 10^{-7} \cdot 5{,}1 \cdot 10^{-4}\ ^{15}}{9 \cdot 10^{-3}} = 1{,}7 \cdot 10^{-8} \cdots 25^\circ\,C$$

$$NOCl + H_2O \rightleftharpoons H_2O \cdot NO^+ + Cl^-$$

$$\frac{[H_2O \cdot NO^+]\,[Cl^-]}{[NOCl]} = K \cdot K_1$$

$$= 880 \cdot 3 \cdot 10^{-7} = 2{,}64 \cdot 10^{-4} \cdots 25^\circ\,C.$$

Die Nitrosierungsstärke von $H_2O \cdot NO^+$ wird in Analogie zur Säurestärke des H_3O^+ angegeben[13]. Die Säurestärke des H_3O^+ wird formal analog der Ionisationskonstante einer schwachen Säure gesetzt[13].

$$H_3O^+ + H_2O = H_2O + H_3O^+$$

$$K_{H_3O^+} = \frac{[H_2O]\,[H_3O^+]}{[H_3O]^+} = 55{,}5$$

da 55,5 Mol H_2O im Liter enthalten sind. Die Nitrosierungsstärke von $H_2O \cdot NO^+$ ist entsprechend der Gleichung

$$H_2O \cdot NO^+ + H_2O = H_2O + H_2O \cdot NO^+$$

ebenfalls 55,5.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten des hydratisierten Nitrosylions sind demnach die höchsten; für 25° C sind sie alle in der Größenordnung 10^{10} je Sekunde.

Die Nitrosierungsstärke von HNO_2 entspricht der Säurestärke des Wassers (Austausch von NO durch H). Die Säure-Basengleichung für Wasser ist[13]:

$$H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^-$$

Die Gleichung der Hydrolyse der salpetrigen Säure zu Nitrosoacidiumion:

$$HNO_2 + H_2O = H_2O \cdot NO^+ + OH^-$$

$$\frac{[H_2O \cdot NO^+]\,]OH^-]}{[HNO_2]} = \frac{[H_2O \cdot NO^+]\,[OH^-]\,[H^+]}{[HNO_2]\,[H^+]} = K_1 K_W$$

$$= 3 \cdot 10^{-21} \cdots 25^\circ\,C.$$

[15] *H. Schmid, R. Marchgraber* und *F. Dunkl*, Z. Elektrochem. **43**, 337 (1937).

Die Nitrosierungsstärke der salpetrigen Säure ist also äußerst klein, wir verstehen also, daß salpetrige Säure bei der Nitrosierung der Aminogruppe nicht in Erscheinung tritt.

Auch die Geschwindigkeitskoeffizienten der anorganischen Urreaktionen der Diazotierung können ermittelt werden. *H. Schmid* und *A. Woppmann*[2, XV] bestimmten bereits den Geschwindigkeitskoeffizienten $\varkappa_1$ der Startreaktion der Diazotierung.

$$HNO_2 + H_3O^+ \underset{\varkappa_1'}{\overset{\varkappa_1}{\rightleftarrows}} H_2O \cdot NO^+ + H_2O$$

für verschiedene Temperaturen.

Für 25° C ist $\varkappa_1 = \frac{1{,}35 \cdot 10^5}{60} = 2{,}17 \cdot 10^3$ je Sekunde.

Unter Heranziehung von K_1 ergibt sich

$$\varkappa_1' = 7{,}23 \cdot 10^9 \text{ je Sekunde.}$$

Zwischen $\varkappa_1$, und $\varkappa_1'$ und dem Geschwindigkeitskoeffizienten $\varkappa_2$ der Folgereaktion

$$H_2O \cdot NO^+ + NO_2^- \underset{\varkappa_2'}{\overset{\varkappa_2}{\rightleftarrows}} H_2O + N_2O_3$$

besteht nach *H. Schmid* und *A. Woppmann* die Beziehung[2, XV]

$$\bar{k}_1 = \frac{\varkappa_1}{\frac{\varkappa_1'}{\varkappa_2}} \cdot K_s.$$

Für 25° C

$$\bar{k}_1 = \frac{569}{60} = 9.48 \text{ je Sekunde}$$

$$\varkappa_2 = 6{,}2 \,.\, 10^{10} \text{ je Sekunde}$$

$\varkappa_2$ ist besonders hoch, da es sich hier um eine Ionenreaktion handelt. Die Gleichgewichtskonstante der vorliegenden Teilreaktion ist der reziproke Wert der Gleichgewichtskonstante der Distickstofftrioxydhydrolyse zu Nitrosoacidiumion, also für 25° C $\frac{1}{1{,}7 \cdot 10^{-8}}$. Daraus errechnet sich für 25° C $\varkappa_2' = 1{,}05 \cdot 10^3$ je Sekunde. Bei der Gegenreaktion mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten $\varkappa_2'$ sind keine Ionen beteiligt.

Wir glauben gezeigt zu haben, daß das kinetische Studium der Diazotierung die Ermittlung von Geschwindigkeitskoeffizienten ermöglicht, die wegen ihrer außerordentlichen Größe mit den gewöhnlichen Mitteln der Kinetik nicht bestimmt werden können.

Über die chemische Konstitution des Lactucopikrins

Von

H. Michl und **G. Högenauer**

Aus dem Analytischen und dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 3. Mai 1960)

Es wird entschieden, welche der beiden OH-Gruppen des Lactucins im Lactucopikrin verestert ist und damit eine Strukturformel für diesen Bitterstoff vorgeschlagen.

Der Bitterstoff Lactucopikrin kommt neben Lactucin in zungenblütigen Korbblütlern (Fam. Compositae, Unterfam. Liguliflorae) vor. So konnten *Zinke* und *Holzer*[1, 2] beide Bitterstoffe in großer Reinheit aus dem Milchsaft der Zichorie isolieren. Sie zeigten auch die enge Verwandtschaft des Lactucopikrins mit dem Lactucin. Lactucopikrin besitzt ebenso wie das Lactucin drei Doppelbindungen, zwei Hydroxylgruppen, einen Lactonring und eine Ketogruppe. Bei der Pyrolyse des Lactucopikrins entstand p-Hydroxyphenylessigsäure, und die alkalische Verseifung des Hexahydrolactucopikrins lieferte als Bruchstück Hexahydrolactucinsäure. Damit wurde gezeigt, daß das Lactucopikrin ein mit p-Hydroxyphenylessigsäure einfach verestertes Lactucin darstellt. Da damals die Konstitutionsformel des Lactucins noch nicht bekannt war, mußte es bei dieser Erkenntnis bleiben.

Inzwischen konnte auf verschiedenen Wegen die in Formel I wiedergegebene Konstitution des Lactucins ermittelt werden[3, 4]. Da das Lactucin zwei Hydroxylgruppen besitzt, eine primäre und eine sekundäre, fragt es sich nun, welche von beiden im Lactucopikrin verestert ist.

---

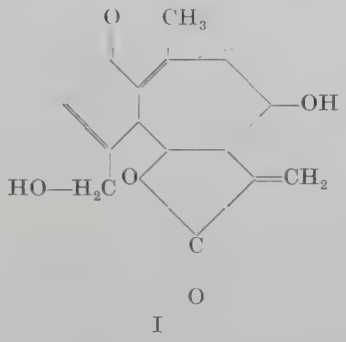
[1] *A. Zinke* und *K. Holzer*, Mh. Chem. **84**, 212 (1953).

[2] *K. Holzer* und *A. Zinke*, Mh. Chem. **84**, 901 (1953).

[3] *L. Dolejš*, *M. Soucek*, *M. Horák*, *V. Herout* und *F. Šorm*, Chem. and Ind. [London] **1958**, 530.

[4] *D. H. R. Barton* und *C. R. Narayanan*, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 963.

Wegen der Unbeständigkeit des Lactucopikrins gegen Laugen oder bei Oxydationsreaktionen führten wir es in das Hexahydroderivat über. Wie erwartet, zeigte das IR-Spektrum dieser Verbindung eine Lactonbande (1780 cm^{-1}), eine von der Esterbindung herrührende Bande (1737 cm^{-1}) und eine OH-Bande bei 3600 cm^{-1}.



I

Ob nun die primäre OH-Gruppe im Lactucopikrin substituiert ist oder nicht, sollte man bei dem Versuch, sie zu einer Säure mit gleicher C-Anzahl zu oxydieren, erkennen. Dieser Weg ist aber nicht gangbar, denn schon das Hexahydrolactucin reagiert bei Oxydationsversuchen eher mit einer sekundären als mit der primären OH-Gruppe. Stärkere Oxydationsmittel zerschlagen das gesamte Molekül und führen zu Polycarbonsäuren.

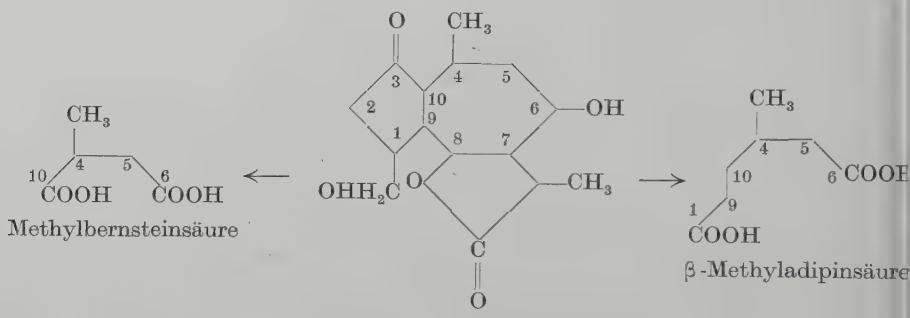
Die primäre OH-Gruppe des Hexahydrolactucins läßt sich aber durch Umsetzen des Tosylderivates mit Kaliumjodid (Methode nach *Oldham* und *Rutherford*[5]) gut erfassen. Das dabei entstehende Jodid liefert dann bei der Behandlung mit Silbernitrat Silberjodid, das zur Auswaage gelangt. Hexahydrolactucin gab bei diesem Test eine stark positive Reaktion, die von Hexahydrolactucopikrin fiel dagegen negativ aus. Danach ist also im Hexahydrolactucopikrin die primäre OH-Gruppe mit der p-Hydroxyphenylessigsäure verestert.

Dieser Befund wurde durch die Ergebnisse des oxydativen Abbaues mit Kaliumpermanganat bestätigt. Aus Hexahydrolactucin entsteht dabei unter anderem Methylbernsteinsäure[6] und geringe Mengen von Methylmalonsäure und β-Methyladipinsäure. Wenn man die Formel I für das Lactucin akzeptiert, kann die Methylbernsteinsäure im Wesentlichen nur aus den C-Atomen 10 (Carboxylgruppe), 4 (Träger der Methylgruppe), 5 und 6 (Carboxylgruppe) entstehen. Die Methyladipinsäure

[5] *J. W. H. Oldham* und *J. K. Rutherford*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 366 (1932). Siehe auch *R. S. Tipson*, Adv. Carbohydrate Chem. **8**, 181 (1953).

[6] *F. Wessely*, *R. Lorenz* und *H. Kuhn*, Mh. Chem. **82**, 322 (1951).

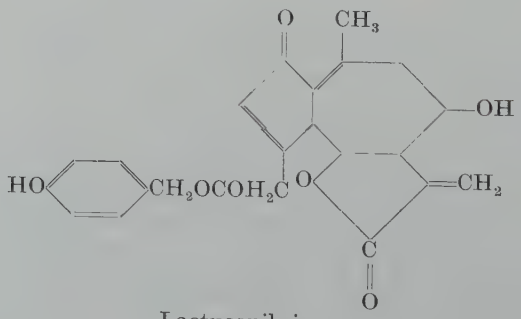
wird sich aus den C-Atomen 1 (Carboxylgruppe), 9, 10, 4 (Träger der Methylgruppe), 5 und 6 (Carboxylgruppe) bilden. Eigentlich wäre ja eine β-Methylpimelinsäure zu erwarten; offenbar wird diese aber in Analogie zum oxydativen Abbau z. B. der α-Carboxy-β-methylglutarsäure zur Methylbernsteinsäure[7] um ein C-Atom verkürzt.



Hexahydrolactucin

II

Eine Blockierung beider OH-Gruppen müßte also sowohl die Bildung der Methylbernsteinsäure als auch der Methyladipinsäure verhindern. Das trifft zu; bei der Oxydation von Diacetyl-hexahydrolactucin oder Ditosyl-hexahydrolactucopikrin entsteht keine der beiden Säuren. Eine Substitution der sekundären OH-Gruppe allein würde ebenfalls die Bildung beider Säuren hemmen; die Veresterung der primären OH-Gruppe hätte dagegen keinen Einfluß auf die Entstehung der Methylbernsteinsäure. Hexahydrolactucopikrin gibt nun nach der Oxydation mit Kaliumpermanganat Methylbernsteinsäure, aber keine Methyladipinsäure. Danach kommt dem Lactucopikrin die Formel III zu.



Lactucopikrin

III

[7] *M. Holub, N. Herout* und *F. Šorm*, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **23**, 1307 (1958).

Experimenteller Teil

Hexahydrolactucopikrin (Schmp. 102—104°)[1, 2], Hexahydrolactucin (Schmp. 191°)[6] und Diacetylhexahydrolactucin (Schmp. 165—166°) wurden auf die früher beschriebene Art hergestellt.

Oxydation von Hexahydrolactucin mit CrO_3 in Pyridin: 0,3 g Hexahydrolactucin wurden mit 3 ml absolutem Pyridin gelöst und in ein Gemisch aus 0,3 g CrO_3 in 3 ml Pyridin eingetragen. Nachdem die Mischung einen Tag bei Zimmertemp. reagierte, wurde sie mit 50 ml Wasser vermischt und danach mit einem Benzol-Äthergemisch 1:1 ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Produkt aus Benzol-Cyclohexan umkristallisiert. Das so erhaltene Diketon zeigte im IR-Spektrum (Kaliumchlorid) Bande bei 1712 cm^{-1} (7-Ringketon), 1736 cm^{-1} (5-Ringketon), 1776 cm^{-1} (γ-Lacton) und 3400 cm^{-1} (OH-Gruppe) auf. Analysenwerte für das Diketon:

$C_{15}H_{20}O_5$. Ber. C 64,25, H 7,18. Gef. C 64,44, H 7,21.

Tosylierung von Hexahydrolactucin bzw. Hexahydrolactucopikrin und Umsetzen des Esters mit KJ: Etwa 0,2 mMole der hydrierten Bitterstoffe wurden in 1 ml absol. Pyridin gelöst, mit 0,5 mMolen p-Toluolsulfosäurechlorid in 3 ml Pyridin gemischt und 12 Stdn. stehen gelassen. Dann wurde mit 10 ml H_2O versetzt, 10 Min. auf 50° erwärmt und 5 Stdn. stehen gelassen. Die Tosylverbindung fiel in amorpher Form aus. Sie wurde nochmals in Pyridin gelöst und wieder mit H_2O behandelt. Den neuerlich ausgefallenen Tosylester trocknete man im Vak. Das so erhaltene Produkt wurde in 5 ml trockenem Aceton gelöst, mit 3 mMolen KJ versetzt und in einem Bombenrohr eingeschmolzen. Nun erhitzte man das Gemisch 2 Stdn. lang auf 100°. Nach dem Abfiltrieren wurde mit H_2O eine amorphe Substanz ausgefällt, diese mehrmals mit H_2O gewaschen, in Aceton gelöst und neuerlich gefällt. Das so erhaltene Produkt löste man in 5 ml Acetonitril, fügte 3 mMole $AgNO_3$ hinzu und erhitzte im Bombenrohr 12 Stdn. lang auf 100°. Danach wurde das ausgeschiedene AgJ abfiltriert, mit NH_3 und HNO_3 gewaschen und gewogen.

$KMnO_4$-Abbau von Hexahydrolactucin, Hexahydrolactucopikrin, Hexahydrolactucindiacetat usw.: 2 mMole Substanz und 30 mMole $KMnO_4$ wurden in 50 ml Aceton gelöst und 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Überschüssiges $KMnO_4$ wurde mit Ameisensäure zerstört, der durch Filtration abgetrennte Braunstein in H_2O suspendiert, mit SO_2 reduziert und die Lösung mit Äther extrahiert. Nach Vereinigung der Aceton- und der Ätherlösung wurden die Lösungsmittel abgedampft und die Säuren über die Natriumsalze vorgereinigt. Die durch Ansäuern und Ätherextraktion wiedererhaltenen Säuren wurden dann direkt hochvoltelektrophoretisch und papierchromatographisch untersucht. Das Verhalten bei der Elektrophorese wird dabei überwiegend durch den Abstand zwischen den beiden Carboxylgruppen[7], das Verhalten bei der Papierchromatographie durch die Anzahl der Kohlenstoffatome, also auch durch die Verzweigungen, bestimmt.

Hochvoltelektrophorese: Diese erfolgte in einem Essigsäure-Pyridinpuffer (5,5 ml Eisessig und 2,5 ml Pyridin in 200 ml dest. Wasser) bei einem Spannungsgefälle von 40—50 V/cm[8].

---

[8] *H. Michl* und *G. Högenauer*, J. Chromatogr. **2**, 380 (1959).

Papierchromatographie: Es wurden mit geringen Abänderungen die von *Kalbe*[9] für die Untersuchung von verzweigten Dicarbonsäuren empfohlenen Systeme verwendet. Zur Identifizierung der β-Methyladipinsäure eignete sich z. B. ein Gemisch von Xylol-Phenol-Ameisensäure 7:5:1 (v/v/v), das mit Wasser vorsichtig gesättigt wurde. Nomalerweise wurde nach der ersten Entwicklung getrocknet und nochmals entwickelt. Nach einmaliger Entwicklung fand man folgende R_F-Werte:

Adipinsäure	0,43
Bernsteinsäure	0,22
α,α'-Dimethyladipinsäure	0,64
Glutarsäure	0,34
β-Methyladipinsäure	0,51
Methylbernsteinsäure	0,33
Pimelinsäure	0,54

Zur Trennung der Methylbernsteinsäure von den anderen bei der Oxydation gebildeten Säuren eignete sich n-Propanol oder Isopropanol — 3 n Ammoniak 3:1, die Entwicklung wurde 3- bis 4mal wiederholt.

Nachweis der Dicarbonsäuren auf dem Filtrierpapier:

1 g Glucose, 1 ml Anilin werden in 50 ml n-Butanol-Alkohol-Wasser (6:2:2) gelöst[10] und nach Verwendung von basischen Verteilungsmitteln vor Gebrauch mit Essigsäure im Verhältnis 5:1 gemischt. Nach dem Besprühen trocknet man und erhitzt auf 110°.

Methylbernsteinsäure:

Durch oftmaliges Wiederholen der Papierelektrophorese auf breiteren Streifen und Eluieren der ausgeschnittenen Zonen konnten nach Hochvakuumdestillation mehrere mg Methylbernsteinsäure (Schmp. 109°) isoliert werden.

β-Methyladipinsäure:

Auf die gleiche Weise ließ sich aus oxydierter Hexahydrolactucinsäure eine sehr geringe Menge dieser Verbindung (Schmp. 80°) erhalten.

Die IR-Spektren wurden von Herrn Dr. *J. Derkosch* aufgenommen und gedeutet; die CH-Bestimmungen führte Herr Doz. Dr. *G. Kainz* durch.

Herr Prof. Dr. *A. Zinke*, Vorstand des Institutes für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz, ermöglichte uns diese Arbeit durch die großzügige Überlassung von Lactucopikrin.

Dem Vorstand des Organisch-chemischen Institutes der Universität Wien, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, möchten wir an dieser Stelle herzlichst für seine vielen Anregungen und sein förderndes Interesse danken.

[9] *H. Kalbe*, Z. physiol. Chem. **297**, 19 (1954).

[10] *H. Schweppe*, zitiert nach *F. Cramer*, Papierchromatographie, Weinheim 1958, S. 156.

Die Aufnahme der Äthylendiamintetraessigsäure-Komplexe von Zink, Cadmium, Zirkon und Niob durch Anionenaustauscher

Von

M. Wald

Aus dem Institut für Kernforschung der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Warschau

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 1. April 1960)

Die radioaktiven Indikatoren ^{65}Zn, ^{115m}Cd, ^{95}Zr und ^{95}Nb wurden verwendet, um das Austauschverhalten der Äthylendiamintetraessigsäure-Komplexe dieser Elemente an Säulen des stark basischen Harzes Dowex 1 X4 zu untersuchen. Die Messung der Verteilungskoeffizienten zwischen nitrat-beladenem Austauscher und ÄDTA-haltigen Nitratlösungen, bzw. zwischen ÄDTA-beladenem Austauscher und ÄDTA-Lösungen ermöglicht Aussagen über die Zusammensetzung der Komplexe, die für den Austauschvorgang bestimmend sind. Zn bildet im untersuchten pH-Bereich 3,0—8,8 einen negativen zweiwertigen Komplex, der durch den Austauscher stärker aufgenommen wird als der Bleikomplex. An nitrat-beladenen Austauschersäulen wird die Elutionsgeschwindigkeit sehr stark durch den ÄDTA-Gehalt der Elutionslösungen beeinflußt, sobald das Verhältnis $[NO_3^-] : [H_2Y^{2-}]$ unter den Wert ~ 100 absinkt. Der Cadmiumkomplex wird durch den nitrat-beladenen Austauscher im pH-Bereich 5,0—10,0 als zweiwertiger Komplex aufgenommen, jedoch schwächer als der Zinkkomplex. Auch an komplexonbeladenen Austauschersäulen wird der Aufnahmevorgang des Zn und des Cd durch ihre zweiwertigen Komplexe bestimmt, wobei Cd bedeutend schwächer aufgenommen wird als Zn. Zr wird im untersuchten pH-Bereich 5,0—7,5 als zweiwertiger Zirkonylkomplex aufgenommen, unterhalb pH = 3,0 ist ein einwertiger Komplex, wohl von der Zusammensetzung $ZrH_3Y_2^-$, für die Aufnahme maßgeblich. Nb wird als Radiokolloid von der Austauschersäule festgehalten. Der Vergleich der Aufnahme der Komplexe ZnY^{2-}, PbY^{2-} und CdY^{2-} läßt schließen,

daß die Größe der Komplexbildungskonstante, ähnlich wie die Ladungszahl, nicht den entscheidenden Faktor für die Stärke der Aufnahme in den Austauscher bildet.

Die Möglichkeiten radiochemischer Trennungen von Zn, Cd, Pb, Bi einerseits und von Zr—Nb andererseits werden aufgezeigt.

Im Rahmen eines Untersuchungsprogramms über die Aufnahme von Komplexen verschiedener Metalle mit starken Komplexbildnern durch Anionenaustauscher wurde in der vorliegenden Arbeit das Verhalten der ÄDTA-Komplexe der Elemente Zn, Cd, Zr und Nb an Dowex 1 X4-Säulen untersucht. Die Wahl der angeführten Elemente war durch die Zielsetzung bestimmt: vor allem sollte das Verhalten der Komplexe anderer zweiwertiger Metalle mit dem des Bleikomplexes verglichen werden[1], überdies interessierten Zn und Cd mit Rücksicht darauf, daß sich die Werte ihrer Komplexbildungskonstanten mit ÄDTA nur sehr wenig unterscheiden. Zr wurde untersucht um festzustellen, ob die überaus starke Aufnahme der Komplexe in den Austauscher und die pH-Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung, die beim Thorium festgestellt wurde[2], auch bei anderen vierwertigen Elementen auftritt. Die Untersuchung der Aufnahme des Niobs ergab sich u. a. auch aus der Tatsache, daß ^{95}Nb als Tochtersubstanz des ^{95}Zr mit diesem zusammen auftritt.

Arbeitsmethodik

1. Als Anionenaustauscherharz diente Dowex 1 X4 (200—400 mesh), ein auf Polystyrolbasis aufgebautes stark basisches Harz mit quartären Ammoniumgruppen. Es befand sich ursprünglich in der Chloridform und wurde durch Schütteln mit einer 2 n $NaNO_3$-Lösung bis zum völligen Verschwinden der Chlorionen in die Nitratform übergeführt. Die Technik des Beladens und die Anordnung des Austauschers in Säulenform, Größe und Querschnitt der Austauschersäulen, ihre Vorbehandlung und das Auftragen der zu untersuchenden Radioelemente oder ihrer Gemische auf den Austauscher entsprachen den früher veröffentlichten Angaben (vgl. Fußnote 1).

2. Die untersuchten Radioelemente waren ^{65}Zn, ^{115m}Cd und das Radioelementgemisch ^{95}Zr—^{95}Nb. Die beiden erstgenannten Radioindikatoren stammten aus dem staatlichen Trust der Sowjetunion „Soyuzreaktiv", das Zr-Nb-Gemisch vom Radiochemical Center Amersham. ^{65}Zn zerfällt mit einer Halbwertszeit von 245 Tagen, zu 98,5% durch Elektroneneinfang, zu 1,5% durch Emission von Positronen (Maximal-

[1] *M. Wald* und *T. Schönfeld*, Mh. Chem. **89**, 189 (1958).
[2] *M. Wald* und *T. Schönfeld*, Mh. Chem. **89**, 526 (1958).

energie 0.325 MeV), die von γ-Strahlung (45% Energie = 1,11 MeV) begleitet wird.

$^{115\,m}$Cd hat eine Halbwertszeit von 43 Tagen; es wandelt sich unter Emission von β-Strahlung (E_{max} = 1,61 MeV) über eine Reihe von angeregten Zwischenstufen in ^{115}In um, wobei γ-Strahlung und Umwandlungselektronen emittiert werden.

^{95}Zr ist ein β-Strahler (E_{max} = 0,40 MeV; E_γ zu je 49%: 0,72 MeV und 0,75 MeV; IC), der sich mit einer Halbwertszeit von 65 Tagen, zum Teil über das 90-Stunden-^{95m}Nb, in das radioaktive Niob-isotop ^{95}Nb umwandelt; dieses zerfällt mit einer Halbwertszeit von 35 Tagen ($E_{\beta max}$ = = 0,16, E_γ = 0,76 MeV)[3].

3. Die zu bestimmenden Aktivitäten wurden teils auf der Säule, teils im Eluat gemessen. Messungen an der Säule wurden durch Abtasten mit einem Fensterzählrohr durchgeführt; zur Abschirmung diente eine Bleiplatte entsprechender Dicke, die mit einem 1 mm breiten Spalt versehen war. Das Abtastgerät ermöglichte es, die horizontale Verschiebung des Zählrohres bis auf 0.02 mm genau zu messen. Das Eluat, sofern sein Volumen etwa 10 ml nicht überstieg, wurde tropfenweise auf einem Streifen Pergamentpapier aufgefangen, der sich mit einer Geschwindigkeit von 4 cm pro Min. unterhalb der Spitze des Ausflußröhrchens automatisch in horizontaler Richtung verschob; zu diesem Zwecke wurde der Papierstreifen in ein gewöhnliches Schreibgerät eingespannt, das vorher auf die genannte Geschwindigkeit justiert worden war. Während der Streifen ablief, wurden die auf das Papier fallenden Tropfen unter einer Infrarotlampe getrocknet.

4. Die mittlere Elutionsgeschwindigkeit betrug 0,45 $ml \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$.

5. Aus den Daten über Elutionsvolumina und Verschiebung des Radioelementes längs der Säule bzw. seinen Austritt aus der Säule wurden die Werte seiner Volumsverteilungskoeffizienten zwischen Austauscher und Lösung berechnet; für das „freie Volumen" i wurde der Wert 0,4 angenommen (vgl. Fußnote 1).

6. Alle Versuche wurden bei Zimmertemp. durchgeführt.

7. Zur Herstellung der Lösungen wurde destilliertes Wasser ausschließlich nach dem Durchlauf durch eine mit Alkali aufgeladene Säule des Kationenaustauschers Amberlite IR-120 verwendet. Die Lösungen wurden in Gefäßen aus ausgedämpftem Hartglas oder aus Polyäthylen aufbewahrt.

---

[3] *D. Strominger, J. M. Hollander* und *G. T. Seaborg*. Rev. Mod. Physics **30**, 2, 585 (1958).

Versuche mit ^{65}Zn und ^{115m}Cd an nitrat-gesättigten Austauschersäulen im „allgemeinen Austauschgleichgewicht" (vgl. Fußnote 1)

Eine Reihe von Versuchen befaßte sich mit der Untersuchung des Verhaltens von Zn-ÄDTA- und Cd-ÄDTA-Komplexen an nitrat-gesättigten Dowex 1 X4-Säulen. Die Radioelemente bzw. ihre Gemische wurden meist mit Lösungen von der Zusammensetzung $7{,}5 \cdot 10^{-2}$ m $NaNO_3$ + + $1 \cdot 10^{-5}$ m Na_2H_2Y (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure), $5{,}0 \cdot 10^{-2}$ m $NaNO_3$ + $1 \cdot 10^{-5}$ m Na_2H_2Y und $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ m $NaNO_3$ + + $1 \cdot 10^{-5}$ m Na_2H_2Y aufgenommen, auf die Harzsäule übertragen und eluiert; außerdem wurden auch Versuche mit Lösungen angestellt, die die gleiche Konzentration an $NaNO_3$ aufwiesen, aber $1 \cdot 10^{-4}$ m resp. $1 \cdot 10^{-3}$ m an Na_2H_2Y waren. Die Elution der Zn-ÄDTA-Komplexe wurde bei den pH-Werten 3,0; 5,0; 6,5; 7,4 und 8,8, das Verhalten der Cd-ÄDTA-Komplexe bei den pH-Werten 5,0; 6,5; 8,8 und 10,0 untersucht. Bei jedem pH-Wert wurden Versuche mit drei verschiedenen Nitratkonzentrationen angestellt. Die Dimensionen der Säulen betrugen: Durchmesser 2—3 mm, Höhe 6—8 cm.

In der Tab. 1 sind die Ergebnisse der Versuche über Zn-ÄDTA-Komplexe zusammengefaßt. Neben den Versuchen mit Elutionslösungen,

Tabelle 1. Verteilungskoeffizienten von Zn zwischen weitgehend nitratbeladenem Dowex 1 X4 und Nitratlösungen mit verschiedenem ÄDTA-Gehalt bei pH = 3,0; 5,0; 6,5; 7,4 und 8,8

pH	$[NO_3^-]$ Mol/Liter	$[H_2Y^{2-}]$ Mol/Liter	D
3,2	$7{,}5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	1,2
	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	2,5
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	113,1
	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	33,9
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	250,0
5,0	$7{,}5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	15,5
	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	36,5
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	1029
	$7{,}5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	17,6
	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	36,5; 38,3
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	302,0; 257,0
6,5	$7{,}5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	19,9; 20,0
	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	48,2; 48,0
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	1179 ; 1158
7,4	$7{,}5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	18,6
	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	30,8
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	259
8,8	$7{,}5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	26,5
	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	48,7; 53,3
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	1172

in welchen das Verhältnis der Konzentration an Nitration zur Konzentration an ÄDTA-Ion minimal 1000:1 betrug, werden vergleichsweise die Ergebnisse angeführt, die mit Lösungen anderer Zusammensetzung erhalten wurden, nämlich mit Konzentrationsverhältnissen $[NO_3]:[H_2Y^{2-}]$ = 750 bis 10. Abb. 1 stellt die Verteilungskoeffizienten D des Zn-ÄDTA-Komplexes dar, die in diesen Versuchen ermittelt wurden; zu Vergleichszwecken enthält sie auch die unter analogen Bedingungen bestimmten D_{Pb}-Werte (vgl. Fußnote 1).

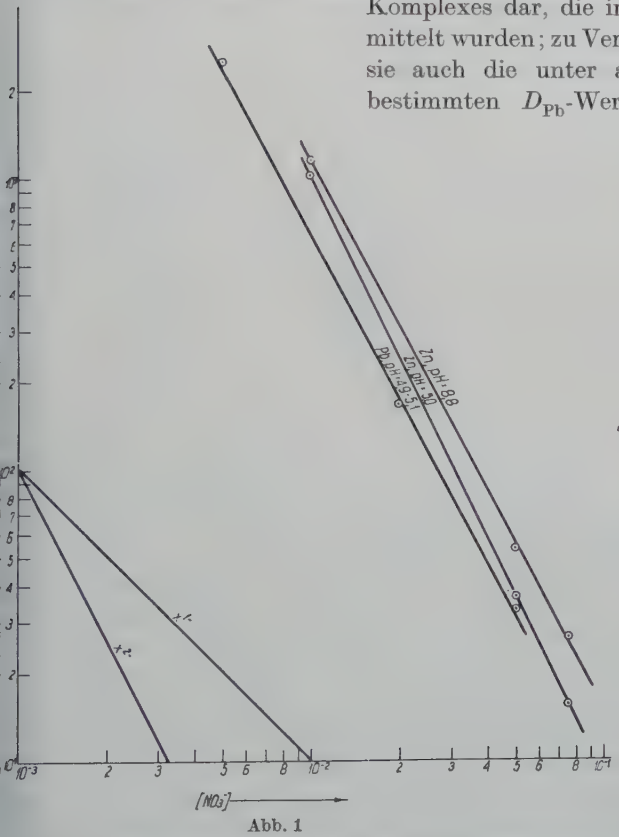


Abb. 1

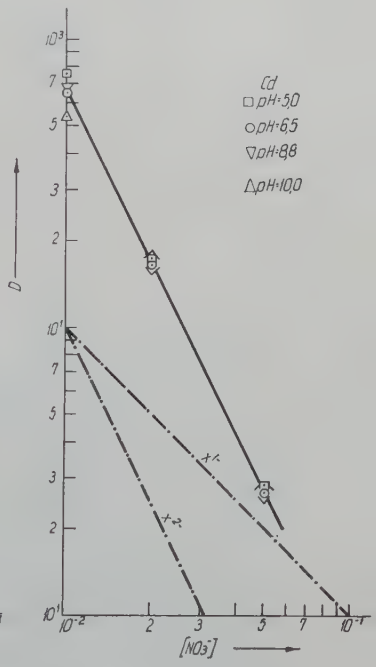


Abb. 2

Abb. 1. Verteilungskoeffizienten von Zink (^{65}Zn) zwischen weitgehend nitratbeladenem Dowex-1 und ÄDTA-haltigen Nitratlösungen

Abb. 2. Verteilungskoeffizienten von Cadmium ($^{115\,m}$Cd) zwischen weitgehend nitratbeladenem Dowex-1 und ÄDTA-haltigen Nitratlösungen

Entsprechende Werte für Cd enthält die Tab. 2. Abb. 2 zeigt die Verteilungskoeffizienten des Cd-ÄDTA-Komplexes im $\log D$—$\log [NO_3^-]$-Diagramm bei pH = 5,0; 6,5; 8,8 und 10,0.

Versuche mit ^{65}Zn und $^{115\,m}$Cd an ÄDTA-beladenen Säulen im „allgemeinen Austauschgleichgewicht"

Eine Serie von Versuchen wurde angestellt, um das Verhalten der Zn-ÄDTA- und Cd-ÄDTA-Komplexe an Austauschersäulen zu unter-

Tabelle 2. Verteilungskoeffizienten von Cd zwischen weitgehend nitrat-beladenem Dowex 1 X4 und ÄDTA-haltigen Nitratlösungen bei pH = 5,0; 6,5; 8,8 und 10,0

pH	$[NO_3^-]$ Mol/Liter	$[H_2Y^{2-}]$ Mol/Liter	D
5,0	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	28,7
	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	172,5
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	744,1
6,5	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	26,2
	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	165,9
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	655,1
8,8	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	25,4
	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	160,5
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	665,5
10,0	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	27,6
	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	172,5
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	527,0

suchen, die mit H_2Y^{2-} abgesättigt waren. Zur Gewährleistung des „allgemeinen Austauschgleichgewichtes" dürfen in diesem Falle — abgesehen von der vernachlässigbaren Menge der Metall-ÄDTA-Komplexe — als Anionen ausschließlich ÄDTA-Ionen längs der Austauschersäule vorhanden sein. Das Auswaschen der Radioelemente aus den Säulen erfolgte mit $1 \cdot 10^{-3}$ m, $1 \cdot 10^{-2}$ m und $5 \cdot 10^{-2}$ m ÄDTA-Lösungen vom pH-Wert $\sim 5{,}3$. Der Austauscher war mit den gleichen Lösungen vorbehandelt worden, die Austauschersäulen hatten Durchmesser von etwa 2 mm, ihre Höhe betrug je nach Versuch 4,5—5,8 cm. Aus Abb. 3 sind die aus den experimentellen Daten berechneten Verteilungskoeffizienten der Zn-ÄDTA- bzw. Cd-ÄDTA-Komplexe zwischen ÄDTA-beladenem Anionenaustauscher und ÄDTA-Lösungen zu ersehen. Außerdem enthält Abb. 3 auch die an anderer Stelle mitgeteilten Werte der Verteilungskoeffizienten einiger Metall-ÄDTA-Komplexe, was einen Vergleich aller untersuchten D-Werte ermöglicht[4].

Versuche mit ^{95}Zr und ^{95}Nb an nitrat-beladenen Dowex 1 X4-Säulen im „allgemeinen Austauschgleichgewicht"

In einer gesonderten Serie von Versuchen wurde das Verhalten von Zr und Nb an nitrat-beladenen Dowex 1 X4-Säulen untersucht. Als

[4] *T. Schönfeld, M. Wald* und *Maria Bruno*, 2nd U. N. Internat. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genf, Sept. 1958, Bericht P 1439.

Radio-indikatoren wurde das Radioelementgemisch ^{95}Zr—^{95}Nb im radioaktiven Gleichgewicht verwendet. Zum Aufnehmen und Über-

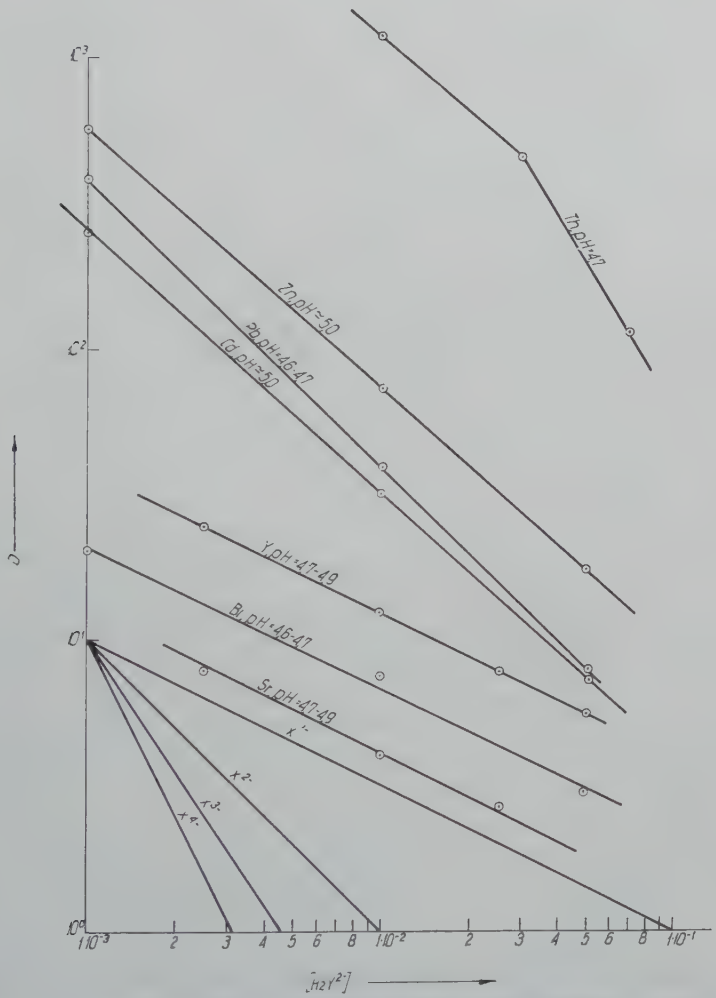


Abb. 3. Verteilungskoeffizienten von Zn und Cd zwischen ÄDTA-beladenem Dowex-1 und ÄDTA-Lösungen

tragen sowie zum Eluieren des Zr-Nb-Gemisches dienten Lösungen folgender Zusammensetzung: $7{,}5 \cdot 10^{-1}$ m $NaNO_3 + 5 \cdot 10^{-4}$ m Na_2H_2Y; $5{,}0 \cdot 10^{-1}$ m $NaNO_3 + 5 \cdot 10^{-4}$ m Na_2H_2Y; $2{,}0 \cdot 10^{-1}$ m $NaNO_3 + 5 \cdot 10^{-4}$m Na_2H_2Y; $1{,}0 \cdot 10^{-1}$ m $NaNO_3 + 5 \cdot 10^{-4}$ m Na_2H_2Y. Die Messungen wurden bei den pH-Werten 1,5; 3,1; 5,0 und 7,5 durchgeführt.

Tabelle 3. Verteilungskoeffizienten von Zr und Nb zwischen weitgehend nitratbeladenem Dowex 1 X4 und ÄDTA-haltigen Nitratlösungen bei pH = 1,5; 3,1; 5,0 und 7,5

pH	$[NO_3^-]$ Mol/Liter	$[H_2Y^{2-}]$ Mol/Liter	D_{Zr}	Δ_{Nb}
1,5	$7{,}5 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$	2,0	—
	$5{,}0 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$	3,0	—
	$2{,}0 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$	5,6	—
3,1	$7{,}5 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$	2,6	—
	$5{,}0 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$	4,2	121
	$2{,}0 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$	15,2	1466
	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$	35,7	1998
5,0	$7{,}5 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$	2,1	155
	$5{,}0 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$	4,4; 5,2	159
	$2{,}0 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$	29,7	1890
7,5	$7{,}5 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$	1,5	187
	$5{,}0 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$	3,4	137
	$2{,}0 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$	20,4	2451

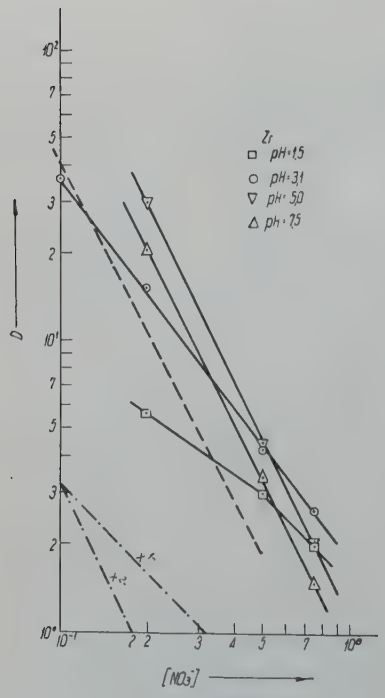


Abb. 4. Verteilungskoeffizienten von Zr(^{95}Zr) zwischen weitgehend nitratbeladenem Dowex-1 und ÄDTA-haltigen Nitratlösungen (gestrichelt Kurve für Th bei pH = 4,7)

Tab. 3 enthält die Werte der für Zr und Nb auf Grund der Elutionsergebnisse errechneten Verteilungskoeffizienten. Die in Spalte 5 unter Δ_{Nb} erfaßten Werte wurden aus der Verschiebung des Nb auf der Austauschersäule auf die gleiche Weise berechnet, wie die Verteilungskoeffizienten der übrigen Metall-ÄDTA-Komplexe (vgl. Fußnote 1). Die Zahlenwerte sprechen jedoch dafür, daß es sich hier nicht um Nb-ÄDTA-Komplexe handelt, sie können daher nicht als Verteilungskoeffizienten eines Niobkomplexes angesehen werden. Auf diese Frage soll weiter unten eingegangen werden.

In Abb. 4 sind die D-Werte der Zr-ÄDTA-Komplexe in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration der ÄDTA-haltigen Elutionslösungen dargestellt.

Diskussion der Ergebnisse

1. *Die Verteilungskoeffizienten von Zn-ÄDTA-Komplexen.* Abb. 1 gestattet auf Grund der Beziehung $d \log D / d \log [A^{a-}] = -n/a$ (D = Verteilungskoeffizient, $[A^{a-}]$ = Konzentration des verdrängenden Anions mit der Ladungszahl a, vgl. Fußnote 2), die Ladungszahl n der anionischen Zn-ÄDTA-Komplexe zu ermitteln, die für die Aufnahme in den Austauscher bestimmend sind. Es seien zunächst die Verteilungsgleichgewichte betrachtet, die sich bei Verwendung von Elutionslösungen mit einem ÄDTA-Gehalt von $1 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter einstellen. Erwartungsgemäß tritt im pH-Bereich 5,0—8,8 ein zweiwertiger anionischer Zn-ÄDTA-Komplex auf, d. h. der Komplex ZnY^{2-}. Bei pH = 3,2 entsprechen die niedrigen D-Werte dem Umstand, daß der Zinkkomplex schon zum Teil dissoziiert ist und Zn nur mehr zu etwa 95% als Komplex vorliegt. Eine ÄDTA-Konzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter genügt, um das gesamte Zn in die Komplexform überzuführen. Wird jedoch eine Elutionslösung mit höherer ÄDTA-Konzentration, z. B. $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter, angewandt, so macht sich die verdrängende Wirkung der ÄDTA-Ionen stark bemerkbar. Um also aus der Abhängigkeit $d \log D / d \log [A^{a-}]$ auf die Zusammensetzung der Metallkomplexe schließen zu können, muß in einem Bereich gearbeitet werden, in dem die ÄDTA-Konzentration zwar genügend groß ist, um das gesamte vorhandene Metall in die Komplexform zu verwandeln, jedoch gleichzeitig klein genug, um nicht als verdrängendes Agens eine Rolle zu spielen.

Die pH-Unabhängigkeit der Neigung $d \log D / d \log [A^{a-}]$ läßt schließen, daß Komplexe anderer Zusammensetzung neben ZnY^{2-} nicht auftreten (Abb. 1).

Auch aus ÄDTA-Lösungen wird Zn bei pH = 5,0 in ÄDTA-gesättigte Austauschersäulen in Form eines zweiwertigen Komplexes aufgenommen (Abb. 3).

2. *Das Verhalten von Cd (Tab. 2).* Im pH-Bereich 5,0—10,0 ist für die Aufnahme des Cd in den Austauscher ein zweiwertiger Komplex, also CdY^{2-}, maßgeblich; die D_{Cd}-Werte sind in diesem Bereich weitgehend pH-unabhängig. Der Cd-Komplex wird beträchtlich schwächer als der Zn-Komplex durch Austauschadsorption festgehalten; die Stärke seiner Aufnahme gleicht ungefähr der des Pb-Komplexes (Abb. 2).

Ähnlich wie Zn wird auch Cd aus ÄDTA-Lösungen bei pH = 5,0 an ÄDTA-gesättigten Austauschersäulen als zweiwertiger Komplex festgehalten (Abb. 3).

3. Das Verhalten der Radioelemente Zr und Nb

In früheren Untersuchungen über die Aufnahme von ÄDTA-Komplexen einiger Radioelemente durch Anionenaustauschersäulen[1, 2, 4] ist besonders das Verhalten des Th aufgefallen: unabhängig von den Versuchsbedingungen (pH, Nitratkonzentration der Elutionslösungen, nitrat- oder komplexon-be-

ladene Austauschersäulen) scheint Th im untersuchten Bereich Hydrogenkomplexe zu bilden, die zwei Ionen ÄDTA je Ion Th enthalten, resp. gewöhnliche 1:2-Komplexe mit Nitrilotriessigsäure[5]. Die Zusammensetzung der Th-ÄDTA-Komplexe ist pH-abhängig und gemäß der Annahme geht mit steigendem pH der einwertige in den zwei- und dieser in den dreiwertigen Komplex über. Die Th-Komplexe werden unvergleichlich stärker in den Austauscher aufgenommen als die mit anderen Metallen gebildeten Komplexe gleicher Ladung.

Es war daher von Interesse zu untersuchen, wie sich unter analogen Bedingungen andere vierwertige Elemente, z. B. Zr, verhalten. Da zu diesem Zwecke das Radioelementgemisch ^{95}Zr — ^{95}Nb verwendet wurde, konnte daneben, abgesehen von der Möglichkeit einer Trennung beider Elemente, auch das Verhalten des Nb(V) untersucht werden.

Es seien zunächst die Werte für Zr betrachtet. Wie aus Tab. 3 und Abb. 4 zu ersehen ist, wird Zr bei pH = 5,0 als zweiwertiger ÄDTA-Komplex in den Austauscher aufgenommen, der entweder die Struktur eines 1:2-Hydrogenkomplexes, d. h. $ZrH_2Y_2^{2-}$, oder eines Zirkonylkomplexes $ZrOY^{2-}$ haben könnte. Nun ist aber bei pH = 7,5 und höheren pH-Werten auch ein zweiwertiger Komplex für den Austauschvorgang maßgeblich. Aus dieser Unabhängigkeit der Zusammensetzung des Komplexes vom pH-Wert im genannten Bereich 5,0—7,5 folgt, daß es sich nicht um einen Zr-ÄDTA-1:2-Komplex handeln kann, denn dieser müßte bei höheren pH-Werten durch Abgabe eines Protons in einen dreiwertig-negativen Hydrogenkomplex übergegangen sein. Zudem wurde das stabile wasserlösliche Zr-ÄDTA-Komplexsalz bei pH = 6 isoliert, wobei sich erwies, daß diese Verbindung nur eine ÄDTA-Gruppe je Atom Zr enthält[6,7]. Das gleiche Verhältnis konnte auch auf Grund verschiedener Titrationsmethoden festgestellt werden[8–11]. Andererseits ist die überaus starke Tendenz von Zr-Verbindungen zur Hydrolyse unter Bildung von Zirkonylverbindungen wohl bekannt. Daher kann der zweiwertige Komplex nur als Zirkonylkomplex $ZrOY^{2-}$ gedeutet werden. Bei pH = 3,1 dagegen wird für Zr im log D/log $[NO_3^-]$-Diagramm die Neigung — 1,32 gefunden. Im Hinblick auf die Einwertigkeit der verdrängenden Ionen (NO_3^-) spricht diese Neigung, die zwischen die Werte für ein einwertiges ($-n/a = 1{,}0$) und ein zweiwertiges ($-n/a = 2{,}0$) Komplexion fällt, für das Vorhandensein eines Gleichgewichtes zwischen ein- und zweiwertigen Zr-ÄDTA-Komplexen, wobei das einwertige Komplexion in

[5] *M. Wald* und *T. Schönfeld*, Mh. Chem. **90**, 189 (1959).
[6] *L. O. Morgan* und *N. L. Justus*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 38 (1956).
[7] *W. B. Blumenthal*, Chem. Behaviour of Zirconium, Princeton, New Jersey 1958.
[8] *G. W. C. Milner* und *P. J. Phennah*, Analyst **79**, 475 (1954).
[9] *J. S. Fritz* und *M. O. Fulda*, Anal. Chem. **26**, 1206 (1954).
[10] *G. W. C. Milner* und *J. W. Edwards*, Analyst **80**, 879 (1955).
[11] *M. Bobtelsky* und *R. Rafailoff*, Anal. Chim. Acta **17**, 308 (1957).

überwiegendem Maße für die Aufnahme des Zr in den Austauscher verantwortlich ist.

Wenn bei noch niedrigeren pH-Werten gearbeitet wird, so erfährt die Neigung der Geraden im log D/log $[NO_3^-]$-Diagramm eine weitere Abflachung, d. h., daß der Anteil der einwertigen Komplexionen weiter steigt. Bei pH = 1,5 erreicht die Neigung für $[NO_3^-] = 7{,}5 \cdot 10^{-1}$ m — $5 \cdot 10^{-1}$ m den Wert 1 und knapp unterhalb pH = 1.5 den Wert 0,7. Möglicherweise kommt es in diesem pH-Bereich bereits zur Bildung von Neutralkomplexen $ZrY \cdot n\,(H_2O)$.

Das Auftreten einwertig-negativer Zr-ÄDTA-Komplexe unterhalb pH = 3,1 und hauptsächlich unterhalb pH = 2 kann auf zweierlei Art gedeutet werden, nämlich durch die Bildung von Hydroxokomplexen, die infolge der Abgabe von Protonen durch koordinativ gebundenes Wasser entstehen, oder durch die Bildung von Zr-ÄDTA-1:2-Komplexen. Im ersten Falle würde der folgende pH-abhängige Übergang stattfinden:

$$ZrOY^{2-} + 2\,H^+ \rightleftharpoons Zr(OH)\,Y^- + H^+ \rightleftharpoons ZrY \cdot n\,(H_2O).$$

Auf die Tatsache, daß Komplexe der Art $MeY^{2-} \cdot n\,(H_2O)$ durch Protonenabgabe in Hydroxokomplexe übergehen können, ist bereits hingewiesen worden[12].

Im zweiten Falle kommt es zur Bildung von einwertigen 1:2-Hydrogenkomplexen, denen die Zusammensetzung $ZrH_3Y_2^-$ zuzuschreiben ist.

Die Existenz von Zr-ÄDTA-1:2-Komplexen ist mehrfach sichergestellt worden. Die direkte Titration von Zr mit ÄDTA kann unter Bedingungen geführt werden, bei denen Zr und ÄDTA im Molverhältnis 1:2 reagieren. Wird Zr bei pH < 2 mit ÄDTA titriert, so reagiert es nur dann im Molverhältnis 1:1, wenn die titrierte Lösung vorher auf Siedetemp. gebracht worden ist, d. h. wenn Sicherheit besteht, daß die Reaktion zwischen Zirkonylionen und Komplexon abläuft[8, 13]. Ist die Lösung kalt, so liegt Zr, zumindest teilweise, als Zr^{4+} vor und für die Titration wird die doppelte Menge ÄDTA verbraucht, weil Zr^{4+} mit ÄDTA unter Bildung von 1:2-Komplexen reagiert[13]. Die Annahme, daß in unserem Falle ein $ZrH_3Y_2^-$-Komplex vorliegt, kann daher die weitaus größere Wahrscheinlichkeit für sich beanspruchen.

Die Versuche mit Zirkon an nitrat-beladenen Austauschersäulen ergeben allgemein, daß das vierwertige Zr, ähnlich wie Th, außerordentlich stark durch den Austauscher gebunden wird; die Verteilungskoeffizienten der Zirkonkomplexe bei pH = 3—5 sind sogar beträchtlich größer als selbst die der Thoriumkomplexe (vgl. Abb. 4).

Die Existenz eines Nb-ÄDTA-Komplexes, allerdings nur innerhalb des pH-Bereiches 3,0—6,0, wurde auf Grund polarographischer Untersuchungen festgestellt[14]. Andrerseits weist *G. Schwarzenbach* auf die geringe Neigung

[12] *G. Schwarzenbach* und *H. Ackermann*, Helv. Chim. Acta **30**, 1798 (1947).
[13] *A. Musil* und *M. Theis*, Z. anal. Chemie **144**, 427 (1955).
[14] *D. J. Ferret* und *G. W. C. Milner*, J. Chem. Soc. [London] **1956**, 1186.

des Nb hin, mit Komplexon eine Verbindung einzugehen; Nb gehört zu den wenigen Kationen, die statt basischem Stickstoff lieber Sauerstoff als Ligandatom aufnehmen und daher das Hydroxylion dem Komplexon-Anion vorziehen[15].

Die in unseren Versuchen gefundenen Verteilungskoeffizienten des Nb zeigen keine gesetzmäßig zu erfassende Abhängigkeit von der Konzentration des verdrängenden Anions. Nb wird durch den Anionenaustauscher überaus stark festgehalten; unter der Annahme eines Ionenaustauschmechanismus ergeben sich für eine eluierende Nitratlösung von der Konzentration $[NO_3^-] = 2 \cdot 10^{-1}$ Mol/Liter D_{Nb}-Werte von mehreren Tausend. Dieses Verhalten läßt schließen, daß im Falle des Nb nicht Ionenaustausch, sondern eine Erscheinung grundsätzlich anderer Art, nämlich Radiokolloidbildung, als Ursache der Adsorption anzusprechen ist.

4. *Der Einfluß der ÄDTA-Konzentration.* In Tab. 1 sind u. a. typische Beispiele einiger Versuchsreihen enthalten, welche — unter sonst gleichen Bedingungen — die Abhängigkeit der Elutionsgeschwindigkeit vom ÄDTA-Gehalt der Nitratlösungen illustrieren. Die angeführten Versuchsbeispiele lassen einerseits deutlich erkennen, daß sehr kleine Konzentrationen des Komplexbildners ausreichen, um das Radioelement völlig in der Komplexform zu halten; andrerseits macht sich mit steigender ÄDTA-Konzentration der verdrängende Einfluß der Ionen des Komplexbildners immer mehr bemerkbar. Natürlich stellen sich im Maße, wie die Komplexbildnerionen auch als verdrängende Ionen eine Rolle zu spielen beginnen, neue und komplizierte Gleichgewichtsverhältnisse ein, die die Auswertung der Versuche erschweren. Auf Grund der Daten in Tab. 1 kann qualitativ geschätzt werden, daß bei einem Verhältnis $[NO_3^-]:[H_2Y^{2-}] < 100$ die Ionen des Komplexbildners bereits eine merkliche Rolle zu spielen beginnen.

5. *Ladungszahl, Stabilitätskonstante und Verteilungskoeffizient.* Es ist bereits darauf hingewiesen worden, daß sich die Verteilungskoeffizienten von Metallkomplexen bei demselben pH-Wert trotz gleicher Ladungszahl merklich unterscheiden können; als Beispiele sind die Komplexe BiY^- und YY^-, PbY^{2-} und $ThH_2Y_2^{2-}$ sowie BiX_2^{3-} und YX_2^{3-} angeführt worden. Nun erweist sich, daß sich in gleichen pH-Bereichen auch die Verteilungskoeffizienten des Zn-ÄDTA-Komplexes ($D_{ZnY^{2-}}$) merklich von denen einiger anderer zweiwertiger Komplexe unterscheiden; so z. B. wird bei gleichen pH-Werten der Zn-Komplex beträchtlich stärker in den Austauscher aufgenommen als der Pb-Komplex und der Cd-Komplex.

Die Volumsverteilungskoeffizienten von Zn- und Cd-ÄDTA-Komplexen zwischen vollständig komplexon-beladenen Austauschersäulen und

[15] *G. Schwarzenbach,* Komplexometr. Titr., 3. Aufl., Stuttgart 1957.

ÄDTA-Lösungen verschiedener Konzentration sind in Abb. 3 eingezeichnet. Zu Vergleichszwecken werden in Abb. 3 auch die an anderer Stelle[4] mitgeteilten Werte der Verteilungskoeffizienten einiger Metall-ÄDTA-Komplexe dargestellt. Aus dem Vergleich folgt, daß die gleiche Erscheinung einer viel stärkeren Aufnahme von Zn-ÄDTA-Komplexen als von Pb- und Cd-ÄDTA-Komplexen auch in den Versuchen auftritt, die an ÄDTA-gesättigten Austauschersäulen und mit ÄDTA-Lösungen durchgeführt wurden.

Während in den früher genannten Beispielen die Werte der Stabilitätskonstanten gleichgeladener Komplexe nicht verglichen werden konn-

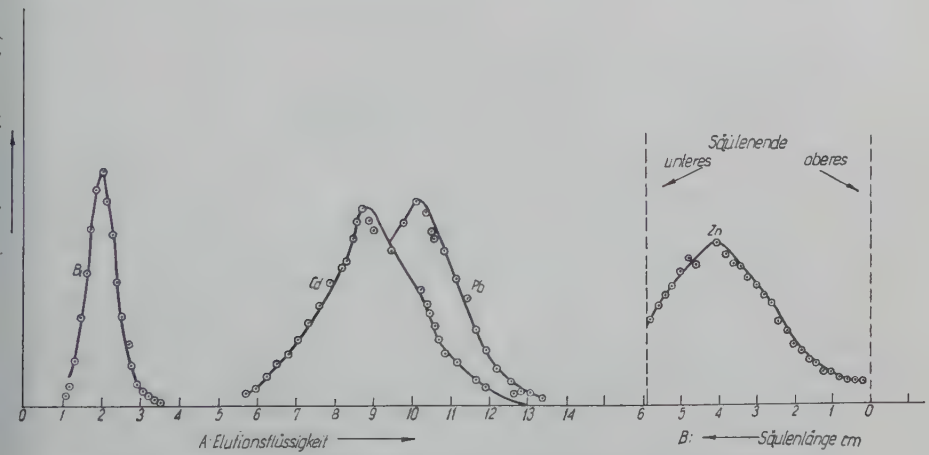


Abb. 5. Trennung von Bi-ÄDTA, Cd-ÄDTA und Zn-ÄDTA an einer ÄDTA-gesättigten Dowex-1-Säule; Elution mit 0,01 m Na_2H_2Y. Durchsatz = 13,7 ml

ten, da die Stabilitätskonstanten der Komplexe BiY^-* und $ThH_2Y_2^{3-}$ nicht gemessen wurden (die für den Th-Komplex angegebene Größe[15] gilt für den Komplex ThY), ist im Falle von ZnY^{2-}, PbY^{2-} und CdY^{2-} so ein Vergleich ohne weiteres möglich[15]. Die Stabilitätskonstante des Pb-Komplexes liegt um 1,54 Zehnerpotenzen höher als die des Zn-Komplexes ($\log K_{PbY} = 18{,}04$; $\log K_{ZnY} = 16{,}50$); dessenungeachtet wird der Zn-Komplex beträchtlich stärker in den Austauscher aufgenommen als der Pb-Komplex (Abb. 1). Andererseits unterscheiden sich die Logarithmen der Komplexbildungskonstanten von ZnY^{2-} und CdY^{2-} nur um 0,04 (16,50 für ZnY und 16,46 für CdY[15]). Trotzdem wird ZnY^{2-} beträchtlich stärker in den komplexon-beladenen Austauscher aufgenommen als CdY^{2-}.

* Für die Stabilitätskonstante des BiY kann schätzungsweise der Wert 10^{26}—10^{28} angenommen werden. (Private Mitteilung von Herrn Dr. *Th. Schönfeld*, Anorganisch- und Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Wien.)

Diese Erscheinungen gestatten den Schluß, daß die Größe der Komplexbildungskonstante, ähnlich wie die der Ladungszahl, nicht den entscheidenden Faktor für die Stärke der Aufnahme eines Komplexes in den Austauscher bildet.

6. *Eignung für radiochemische Trennungen.* Die angeführten Daten (Abb. 1—4) lassen ohne weiteres die Möglichkeit einer Trennung von Zn und Cd ersehen. Aus dem Vergleich mit früheren Versuchen[1] folgt, daß auch Bi von beiden Elementen getrennt werden kann. Abb. 5 stellt das Ergebnis eines Versuches dar, der zur experimentellen Überprüfung dieser Möglichkeit angestellt wurde. ^{210}Pb wird allerdings zum Teil von ^{115m}Cd überdeckt, da beide Elutionsbanden ziemlich breit sind. Die radiochemische Reinheit der aus ihrem Gemisch abgetrennten Elemente Zn und Cd ist praktisch 100prozentig.

Die Trennung von Zr und Nb verläuft anstandslos. Beispielsweise genügte etwa 1 ml einer auf pH = 5,0 eingestellten Lösung von $7{,}5 \cdot 10^{-1}$ Mol/Liter $NaNO_3 + 5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter Na_2H_2Y, um aus einer etwa 8 cm hohen Austauschersäule vom Durchmesser etwa 2,5 mm das gesamte im aufgesetzten Radioelementgemisch enthaltene ^{95}Zr zu eluieren. Ebenso folgt aus Abb. 4 die Möglichkeit einer Trennung von Zr und Th.

Der Autor dankt Herrn Dr. *T. Schönfeld* für wertvolle Diskussionsbemerkungen.

Der Autor dankt auch Herrn Chemie-Techniker *Wiesław Zulczyk* für die Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

Triphenylsiloxyverbindungen von Elementen der 4. Gruppe

Von

V. Gutmann und A. Meller

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 14. April 1960)

Tetrakis-(triphenylsiloxy)-germanium, Tetrakis-(triphenylsiloxy)-zirkonium und Tetrakis-(triphenylsiloxy)-hafnium wurden aus Natriumtriphenylsilanolat und den Tetrachloriden erhalten. Einige Eigenschaften der thermisch ziemlich beständigen Verbindungen werden beschrieben.

In letzter Zeit sind Ester von Silanolen mit den Säuren verschiedener Elemente beschrieben worden. Von den Elementen der 4. Gruppe sind die Tetrakis-(triphenylsiloxy)-verbindungen des Siliciums[1] und Titans bekannt. Tetrakis-(triphenylsiloxy)-titan[1,2,3] zeichnet sich durch hohe Stabilität und große Bildungstendenz aus; es sind bisher alle Versuche gescheitert, weniger als 4 Triphenylsiloxygruppen an das Titan zu binden, z. B. Bis-(triphenylsiloxy)-titandichlorid herzustellen. Selbst bei der Umsetzung von Bis-(cyclopentadienyl)-titandichlorid mit Natriumtriphenylsilanolat konnten wir nur Tetrakis-(triphenylsiloxy)-titan in glatter Reaktion erhalten. Titannitridochlorid, für das kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden konnte, konnte in feindisperser Suspension in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln nicht mit Natriumtriphenylsilanolat zur Reaktion gebracht werden.

Tetrakis-(triphenylsiloxy)-germanium, Tetrakis-(triphenylsiloxy)-zirkonium und Tetrakis-(triphenylsiloxy)-hafnium, welche bisher nicht beschrieben worden sind, konnten durch Reaktion der jeweiligen Tetra-

[1] *V. A. Zeitler* und *Ch. A. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4618 (1957).
[2] *B. N. Dolgow* und *N. F. Orlow*, Dokl. Akad. Nauk USSR **117**, 617 (1957); ref. Chem. Zbl. **1959**, 2417.
[3] *B. N. Dolgow* und *N. F. Orlow*, Iswest. Akad Nauk USSR. Chem. Sci. **1957**, 1395, ref. Chem. Zbl. **1959**, 7434.

chloride mit Natriumtriphenylsilanolat hergestellt werden. Ähnlich dürfte mit Zinn(IV)-chlorid Tetrakis-(triphenyl-siloxy)-zinn entstehen, welches jedoch nicht in reinem Zustand erhalten werden konnte.

Aus dem Verhalten der unreinen Sn-Verbindung ergibt sich, daß diese oberhalb 322° unt. Zers. schmilzt und von Wasser hydrolysiert wird.

Die Ge-Verbindung zeigt in ihrer thermischen und chemischen Beständigkeit große Ähnlichkeit mit Tetrakis-(triphenylsiloxy)-titan (hoher Schmelzpunkt, Sublimierbarkeit, Tab. 1). Die Schwerlöslichkeit in Benzol ist bei der Ge-Verbindung noch ausgeprägter, die Beständigkeit gegen Hydrolyse sowohl in saurem, als auch in basischem Medium etwa ebenso groß wie beim Tetrakis-(triphenylsiloxy)-titan.

Tetrakis-(triphenylsiloxy)-zirkonium und Tetrakis-(triphenylsiloxy)-hafnium sind thermisch weniger beständig als die Ti-Verbindung. Sie zeigen etwas tiefere Schmelzpunkte (Tab. 1) und zersetzen sich beim Schmelzen im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen unter Abscheidung von Kohlenstoff. Die Zr-Verbindung kann noch durch Kurzwegsublimation gereinigt werden, während die Hf-Verbindung dabei teilweise zersetzt wird. Auch die Hydrolysebeständigkeit der beiden Verbindungen ist geringer, als die der Ti-Verbindung; sie sind mit verd. Säuren und Basen verseifbar.

Tabelle 1. Eigenschaften der Tetrakis-(triphenylsiloxy)-verbindungen von Elementen der 4. Gruppe

Verbindung	Schmelzpunkt °C	Sublimationspunkt	Löslichkeit in Benzol	Verseifbarkeit durch Säuren und Basen
$[(C_6H_5)_3SiO]_4Si$	235	249 (1 Torr)	sehr gut	nein
$[(C_6H_5)_3SiO]_4Ge$	472 [a]	400° [c]	sehr gering	nein
$[(C_6H_5)_3SiO]_4Sn$	322 [a]	Zers.	sehr gering	ja
$[(C_6H_5)_3SiO]_4Ti$	502	360° [c]	sehr gering	nein
$[(C_6H_5)_3SiO]_4Zr$	410 [b]	360° [c]	gut	ja
$[(C_6H_5)_3SiO]_4Hf$	383 [b]	360° [d]	gut	ja

a Teilweise Zers.
b Zers. unt. Kohlenstoffabscheidung
c Kurzwegsublimation bei 10^{-4} Torr
d Kurzwegsublimation bei 10^{-4} Torr unter teilweiser Zers.

Experimenteller Teil

Natriumtriphenylsilanolat wurde aus Triphenylsilanol und Na in Äthyläther erhalten[4] und der Äther vor der Umsetzung mit Tetrachlorid durch Toluol bzw. Xylol verdrängt.

[4] *N. S. Nametkin, A. V. Topchiev* und *E. F. Machus*, Dokl. Akad. Nauk **83**, 705 (1952), ref. Chem. Abstr. **1953**, 2723.

Bis-cyclopentadienyl-titandichlorid wurde nach *Wilkinson* und *Birmingham*[5] dargestellt.

Tetrakis-(triphenylsiloxy)-titan: Zur wie oben erhaltenen gesätt. Lösung von 0,01 Mol Na-Triphenylsilanolat in absol. Toluol wurden 0,005 Mol Bis-(cyclopentadienyl)-titandichlorid zugegeben und unter Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit 30 Min. zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird heiß abgesaugt und der Rückstand mit siedendem absol. Toluol extrahiert. Das sich beim Einengen der vereinigten Filtrate abscheidende, in Toluol schwer lösliche Tetrakis-(triphenylsiloxy)-titan wird durch Umlösen aus Toluol gereinigt, wobei es wegen des kleinen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit notwendig ist, die Mutterlaugen aufzuarbeiten. Die Ausb. an Reinstoff beträgt 76%, bez. auf Triphenylsilanol.

$C_{72}H_{60}O_4Si_4Ti$. Ber.: C 75,25, H 5,26. Gef.: C 75,51, H 5,17.

Tetrakis-(triphenylsiloxy)-germanium: Zur gesätt. Lösung von 0,02 Mol Na-triphenylsilanolat in absol. Toluol wurden unter starkem Rühren unter Ausschluß von Feuchtigkeit 0,005 Mol $GeCl_4$ in einem Guß zugegeben. Die Reaktion tritt sofort unter leichter Erwärmung ein und das schwer lösliche Tetrakis-(triphenylsiloxy)-germanium beginnt sich abzuscheiden. Nach $^1/_2$ Stde. wurde die Lösung noch 30 Min. zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten abgesaugt. Nach kontinuierlicher Extraktion des Niederschlages mit siedendem Toluol kann die Verbindung fast quantitativ erhalten werden. Beim Umlösen aus Toluol muß wegen des sehr kleinen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit die heiß gesättigte Lösung jeweils auf etwa 15% des ursprünglichen Volumens eingeengt werden, um größere Verluste zu vermeiden. Das feine farblose Kristallpulver schmilzt bei 472° unter teilweiser Zersetzung aber ohne Abscheidung von Kohlenstoff. Es ist gegen Hydrolyse weitgehend beständig und verändert sich auch beim kurzzeitigen Erhitzen mit konz. HCl oder NaOH nicht.

$C_{72}H_{60}GeO_4Si_4$. Ber.: C 73,65, H 4,25. Gef.: C 73,89, H 5,17.

Tetrakis-(triphenylsiloxy)-zinn: Bei analoger Ausführung der Reaktion mit $SnCl_4$ fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, der vermutlich aus NaCl und $[(C_6H_5)_3SiO]_4Sn$ besteht. Letzteres konnte durch benzol. Lösungsmittel nicht herausgelöst werden. Beim Versuch NaCl z. B. durch Wasser oder Dimethylformamid zu lösen, wird gleichzeitig die Sn-Verbindung zersetzt; bei der Kurzwegsublimation des vorher gut mit Benzol eluierten Produktes bei 10^{-4} Torr und 320° entstand ein Gemenge, das Triphenylsilanol und Hexaphenyldisiloxan enthielt. Bei der Verseifung der mit Benzol gewaschenen Rohsubstanz mit verd. HCl wurden 72% des Rohgewichtes eines Gemisches von Triphenylsilanol und Hexaphenyldisiloxan gebildet.

Tetrakis-(triphenylsiloxy)-zirkonium und *Tetrakis-(triphenylsiloxy)-hafnium* wurden durch Zusatz von 0,005 Mol $ZrCl_4$, bzw. $HfCl_4$ zur kalten gesätt. Lösung von 0,02 Mol Na-Triphenylsilanolat in absol. Xylol unter starkem Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit und folgendem Rückflußkochen über 12 Stdn. hergestellt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, das Filtrat eingeengt, der Rückstand mit absol. Xylol extrahiert und die Lösung eingeengt. Die Reinigung der weißen Kristalle erfolgte durch mehrmaliges Umlösen aus Benzol oder Toluol. Die Zr-Verbindung wurde außer-

[5] *G. Wilkinson* und *J. M. Birmingham*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4281 (1954).

dem durch Kurzwegsublimation bei 10^{-4} Torr gereinigt. Dabei wurden zuerst die unter 300° übergehenden Anteile entfernt und sodann der Ester bei 360° sublimiert. Schließlich wurde nochmals aus Benzol umgelöst.

Unter gleichen Reaktionsbedingungen wurden keine Umsetzungen mit $SnCl_2$ und $PbCl_2$ beobachtet.

$C_{72}H_{60}HfO_4Si_4$. Ber. C 67,55, H 4,72. Gef. C 68,76, H 5,22.
$C_{72}H_{60}O_4Si_4Zr$. Ber. C 72,5, H 5,07. Gef. C 69,94, H 5,15.

Für die Unterstützung der Untersuchungen sagen wir der General Motors Corporation, Detroit, aufrichtigen Dank.

3,4-Benzoxanthene, 4. Mitt.:*

Synthese und Oxydation von 1-Methyl-, 2-Methyl-, 1,3′-Dimethyl- und 7-Brom-3,4-benzo-xanthen

Von

Munir Gindy und **Monier Shaker Faltaous**

teilweise mitbearbeitet von

Ibrahim M. Dwidar

Aus der Faculty of Science, Cairo University, Giza, Ägypten, UAR.

(Eingegangen am 22. März 1960)

1-Methyl-, 2-Methyl- und 1,3′-Di-methyl-3,4-benzoxanthen wurden durch Erhitzen von 3-Methyl- bzw. 4-Methyl- bzw. 3,7-Di-methyl-2-(2′-methoxybenzyliden)-1-tetralon mit geschmolzenem Kaliumbisulfat und Natriumsulfat gewonnen. Auch 7-Brom-3,4-benzoxanthen wurde auf diesem Wege hergestellt. Die genannten 3,4-Benzoxanthene wurden zu den entsprechenden 3,4-Benzoxanthonen oxydiert.

Die Kondensation von Benzyl-methyl-keton mit Jodessigsäureäthylester in Gegenwart von Zink gab bessere Ausbeuten an γ-Phenyl-β-methyl-β-hydroxy-buttersäureester als wenn Magnesium verwendet wurde[1]. Bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid gab dieser Ester β-Benzyliden-buttersäureester, der unter der katalytischen Wirkung von Raney-Ni mit Wasserstoff unter Normaldruck zum γ-Phenyl-β-methyl-buttersäureester reduziert wurde (die freie Säure wird auf dem gleichen Wege quantitativ reduziert). Der Ester wurde verseift und die erhaltene Säure zum 3-Methyltetralon cyclisiert[2]. Diese letztere Verbindung wurde mit o-Methoxybenzaldehyd in 4proz. KOH zum 2-(2′-Methoxybenzyliden)-3-methyl-1-tetralon kondensiert, welches beim Erhitzen mit einer geschmol-

* 3. Mitt.: J. Chem. Soc. [London] **1953**, 893.

[1] *R. Anschütz* und *O. Motschmann*, Ann. Chem. **407**, 88 (1915).

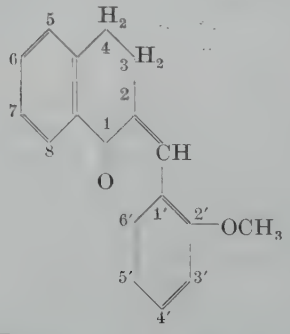
[2] *J. v. Braun* und *A. Stuckenschmidt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1726 (1923).

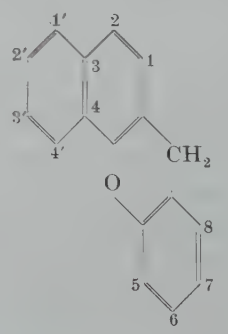
zenen Mischung von $KHSO_4$ und Na_2SO_4[3] 1-Methyl-3,4-benzoxanthen und dessen Dimeres, das 1,1′-Dimethyl-9,9′-di-(3, 4-benzoxanthyl) ergab. Während sich die erstere Verbindung leicht zum 1-Methyl-3,4-benzoxanthon oxydieren ließ, lieferte die letztere bei der gleichen Behandlung ein Produkt mit undefinierbarem Schmelzpunkt[3].

Das durch *Stobbe*-Kondensation aus Acetophenon und Bernsteinsäureester erhaltene γ-Methyl-γ-phenyl-butyrolacton[4] wurde zur γ-Hydroxy-γ-phenyl-valeriansäure hydrolysiert. Diese Säure wurde verestert und zum γ-Phenyl-Δ^3-penten-carbonsäure-methylester dehydratisiert. Dieser Ester konnte weder in Gegenwart des *Adams*-Katalysators[5] noch durch Natriumamalgam[1] hydriert werden. Jedoch war die Reduktion der γ-Hydroxy-γ-phenyl-valeriansäure mit Wasserstoff in Gegenwart eines Kupfer-Chromoxyd-katalysators, der eine Spur Raney-Ni enthielt[6], bei erhöhter Temperatur und Überdruck erfolgreich. Die reduzierte Säure wurde zum 4-Methyl-1-tetralon cyclisiert und dieses mit o-Methoxybenzaldehyd kondensiert. Das erhaltene Produkt wurde zum 2-Methyl-3,4-benzoxanthen cyclisiert und dieses zum entsprechenden 3,4-Benzoxanthon oxydiert.

In der gleichen Art wurde 3,7-Dimethyl-1-tetralon mit o-Methoxybenzaldehyd kondensiert und das Kondensationsprodukt zum 1,3′-Dimethyl-3,4-benzoxanthen cyclisiert. Das dimere Nebenprodukt wurde in relativ geringer Menge erhalten; seine Oxydation führte zum 1,3′-Dimethyl-3,4-benzoxanthen.

2-Methoxy-5-brombenzaldehyd[7] kondensierte man mit 1-Tetralon zum 2-(2′-Methoxy-5′-brombenzyliden)-1-tetralon, welches auf dem oben





[3] *F. G. Baddar* und *M. Gindy*, J. Chem. Soc. [London] **1951**, 64; *M. Gindy* und *I. M. Dwidar*, ibid. **1953**, 893.

[4] *W. S. Johnson*, *J. W. Petersen* und *W. P. Schneider*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 74 (1947).

[5] *M. C. Kloetzel*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1708 (1940).

[6] *W. S. Johnson*, *A. Goldman* und *W. P. Schneider*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1357 (1945); *K. N. Campbell* und *B. K. Campbell*, Chem. Rev. **31**, 77 (1942).

[7] *W. H. Perkin*, Ann. Chem. **145**, 301 (1868).

angegebenen Wege zum 7-Brom-3.4-benzoxanthen cyclisiert wurde. Es ließ sich leicht zu dem entsprechenden Brom-benzoxanthon oxydieren. Im Gegensatz zu den anderen 3.4-Benzoxanthenen gibt das Brom-benzoxanthen kein Pikrat, wohl aber ein Addukt mit Trinitrofluorenon.

2-(2'-Methoxy-5'-nitrobenzyliden)-1-tetralon ließ sich nicht zu 7-Nitro-3.4-benzoxanthen cyclisieren, was auf die Desaktivierung des Moleküls durch die Nitrogruppe zurückgehen könnte.

Experimenteller Teil

γ-Phenyl-β-methyl-β-hydroxy-buttersäureäthylester: Eine Mischung aus 46 g (0,34 Mol) Benzyl-methyl-keton in 100 ml absol. Benzol und der ber. Menge (70 g) Jodessigsäureäthylester in 100 ml absol. Äther wurden innerhalb 1 Stde. auf 20,8 g (0,34 g-Atom) Zinkwolle tropfen gelassen, danach $^1/_2$ Stde. am Wasserbad erwärmt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch zersetzten wir mit verd. H_2SO_4. Die organische Phase wurde abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende ölige Rückstand gab bei der Destillation (129°/1 Torr) 55 g (64%) γ-Phenyl-β-methyl-β-hydroxy-buttersäureäthylester. (*Anschütz* und *Motschmann*[1] erzielten bei Verwendung von Mg anstatt Zn und Destillation bei 162° und 15 Torr 55% Ausb.).

β-Benzyliden-buttersäureäthylester: 60 g (0,2 Mol) γ-Phenyl-β-methyl-β-hydroxybuttersäureäthylester in 100 ml absol. Benzol wurden innerhalb von 30 Min. auf 55 g (0,27 Mol) PCl_5 bei Z. T. (Zimmertemp., ca. 25°) tropfen gelassen. Das Gemisch wurde 20 Min. lang am Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Anschließend wurde das Lösungsmittel und unter verminderten Druck zwischen 130 und 140° das gebildete $POCl_3$ abdestilliert und aus dem öligen Rückstand 50,9 g (90%) farbloser β-Benzyliden-buttersäureäthylester durch Destillation (117—118°/1 Torr) gewonnen.

γ-Phenyl-β-methylbuttersäureäthylester: Eine Suspension von ca. 3 g Raney-Ni in der Lösung von 20 g (0,1 Mol) β-Benzyliden-buttersäureäthylester in 150 ml Alkohol wurde auf ca. 40° angewärmt und mit Wasserstoff bei Normaldruck behandelt. Nach 2½ bis 3 Stdn. war die Wasserstoffaufnahme beendet. Das filtrierte Reaktionsgemisch wurde wie üblich aufgearbeitet. Durch Destillation (144—146°/15 Torr) wurde γ-Phenyl-β-methyl-buttersäureäthylester als farbloses Öl in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

2-(2'-Methoxybenzyliden)-3-methyl-1-tetralon: 5,5 g (0,04 Mol) o-Methoxybenzaldehyd, 6,5 g (0,04 Mol) 3-Methyl-1-tetralon und 20 ml 4proz. alkohol. KOH-Lösung wurden gemischt, wobei die Lösung sich braun färbte und erwärmte. Nach Stehen über Nacht schieden sich gelbe Kristalle ab. Die Mischung wurde tropfenweise mit Essigsäure versetzt, bis ihre Farbe auf licht-gelb umschlug, dann mit etwas Wasser verdünnt. Die abgeschiedenen Kristalle wurden hierauf abfiltriert, mit wenig eiskaltem, verd. Alkohol gewaschen und aus Methylalkohol umkristallisiert: hellgelbe Kristalle, Schmp. 112°. Ausb.: 11 g (90% d. Th.).

$C_{19}H_{18}O_2$. Ber. C 82,0, H 6,5. Gef. C 81,8, H 6,4.

Cyclisierung des 2-(2'-Methoxybenzyliden)-3-methyl-1-tetralons: 3 g (0,01 Mol) 2-(2'-Methoxybenzyliden)-3-methyl-1-tetralon wurden in die

Schmelze von 12 g $KHSO_4$ und 3 g Na_2SO_4 eingetragen und in einem α-Methylnaphthalin-bad (230—240°) unter intensivem Rühren 45 Min. lang erhitzt, wobei das Reaktionsgut schwach schäumte und sich dunkel färbte. Die heiße Schmelze wurde in 75 ml Wasser gegossen, das feste organische Material abfiltriert, getrocknet, gepulvert und in Benzol aufgenommen. Aus dieser Lösung schieden sich farblose Kristalle ab, die, abfiltriert und aus Dioxan umkristallisiert, 0,7 g (15%) einer zwischen 280 bis 300° (wahrscheinlich unter Zersetzung) schmelzenden Substanz ergaben, die sehr wahrscheinlich *1,1'-Dimethyl-9,9'-di-(3,4-benzoxanthyl)* sein dürfte.

$C_{36}H_{26}O_2$. Ber. C 88,1, H 5,32. Gef. C 87,9, H 5,15.

Der nach dem Abdampfen des Benzols verbliebene Rückstand wurde destilliert (175—185°/3 Torr). Das Destillat lieferte (aus Alkohol) farblose Kristalle von *1-Methyl-3,4-benzoxanthen*. Schmp. 81°; Ausb.: 1,2 g (45% d. Th.).

$C_{18}H_{14}O$. Ber. C 87,8, H 5,7. Gef. C 87,7, H 5,8.

Pikrat: Lange rote, bürstenförmige Kristalle aus absol. Alkohol. Schmp. 124—126° (Ausb.: 87% d. Th.).

$C_{24}H_{17}N_3O_8$. Ber. N 8,8. Gef. N 8,7.

Das *Dimere* konnte wegen seiner geringen Löslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln nicht zum entsprechenden Benzoxanthon oxydiert werden.

1-Methyl-3,4-benzoxanthon: 0,85 g (5,4 mMol) $KMnO_4$ wurden in 60 ml Aceton und 40 ml Wasser gelöst und unter Schütteln innerhalb von 20 Min. portionsweise zu einer 35—40° warmen Lösung von 1 g (4 mMol) 1-Methyl-3,4-benzoxanthen in wäßrigem Aceton zugefügt; das Gemisch wurde 20 Min. bei Z. T. stehen gelassen, um die exotherme Reaktion zu beenden. Hierauf wurde mit einem Tropfen Schwefelsäure angesäuert, wobei SO_2 entwich. Nach Abdampfen des Acetons wurde das Keton mit Wasser ausgefällt, filtriert, getrocknet und aus Aceton umkristallisiert: farblose Nadeln vom Schmp. 164°. Ausb.: 0,9 g (85% d. Th.).

$C_{18}H_{12}O_2$. Ber. C 83,1, H 4,6. Gef. C 82,9, H 4,7.

γ-Methyl-γ-phenyl-buttersäure: 13,4 g (0,075 Mol) γ-Methyl-γ-phenyl-butyrolacton wurden in einer Lösung von 3,5 g NaOH in 85 ml Wasser unter Rückfluß aufgelöst, dann wurde bis zum Erreichen von pH = 8 Essigsäure tropfenweise zugesetzt. Nach Zufügen von 3,5 g Kupferchromit und einer geringen Menge Raney-Ni wurde im Autoklaven mit einem Wasserstoff-Anfangsdruck von 135 atü 6 Stdn. lang bei 160—165° hydriert. Die abgekühlte, filtrierte, alkalische Lösung wurde eingeengt, mit HCl angesäuert, ½ Stde. lang gekocht und nach Abkühlen mit Äther extrahiert. Aus dem $NaHCO_3$-Auszug dieses Extraktes schied sich beim Ansäuern ein Öl ab, das wir in Äther aufgenommen haben. Nach Waschen und Trocknen (Na_2SO_4) dieser äther. Lösg. wurde der Äther abgedampft und der ölige Rückstand destilliert (165—166°/12 Torr), wobei 10,5 g (75%) γ-Methyl-γ-phenyl-buttersäure als farbloses Öl erhalten wurden.

2-(2'-Methoxybenzyliden)-4-methyl-1-tetralon: 3 g (22 mMole) o-Methoxybenzaldehyd und 3,5 g (22 mMole) 4-Methyl-1-tetralon wurden in 15 ml 4proz. alkohol. KOH-Lösung miteinander kondensiert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden durch Destillation (252—254°/16 Torr) 5,6 g (87%)

2-(2′-Methoxybenzyliden)-4-methyltetralon-(1) als oranges, viskoses Öl erhalten, das in den meisten organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther, gut löslich ist.

$C_{19}H_{18}O_7$. Ber. C 82,0, H 6,5. Gef. C 82,2, H 6,5.

2-Methyl-3,4-benzoxanthen: 3 g (0,01 Mol) 2-(2′-Methoxybenzyliden)-4-methyl-1-tetralon wurden in gleicher Weise wie das 3-Methyl-derivat cyclisiert. 2-Methyl-3,4-benzoxanthen destilliert bei 200—205° und 3 Torr über. Das erstarrte Destillat gibt aus Methylalkohol farblose Kristalle vom Schmp. 88°. Ausb.: 1,5 g (58%).

$C_{18}H_{14}O$. Ber. C 87,8, H 5,7. Gef. C 88,0, H 5,6.

Pikrat: Lange rote Nadeln aus absol. Alkohol. Schmp. 118—120°, Ausb.: 87%.

$C_{24}H_{17}N_3O_8$. Ber. N 8,8. Gef. N 8,6.

2-Methyl-3,4-benzoxanthon: Oxydation von 1 g (4 mMole) 2-Methyl-3,4-benzoxanthen in gleicher Weise wie die des 1-Methylderivats liefert aus Aceton 0,8 g (75%) 2-Methyl-3,4-benzoxanthon als farblose Kristalle vom Schmp. 195°.

$C_{18}H_{12}O_2$. Ber. C 83,1, H 4,6. Gef. C 83,3, H 4,6.

2-(2′-Methoxybenzyliden)-3,7-dimethyl-1-tetralon: 2 g (12 mMole) 3,7-Dimethyl-1-tetralon, 1,4 g (10 mMole) o-Methoxybenzaldehyd und 8 ml einer 4proz. alkohol. KOH-Lösung wurden nach kräftigem Schütteln bei Z. T. über Nacht stehen gelassen und dann wie oben aufgearbeitet. 2,5 g (77%) 2-(2′-Methoxybenzyliden)-3,7-dimethyl-1-tetralon kristallisierten aus Methylalkohol; Schmp.: 112—113°.

$C_{20}H_{20}O_2$. Ber. C 82,2, H 6,9. Gef. C 81,7, H 6,8.

1,3′-Dimethyl-3,4-benzoxanthen: 2 g (7 mMole) 2-(2′-Methoxybenzyliden)-3,7-dimethyl-1-tetralon wurden einer Schmelze von 16 g $KHSO_4$ und 4 g Na_2SO_4 zugefügt und unter kräftigen Rühren 40 Min. auf 210—220° erhitzt. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch in 100 ml Wasser gegossen, das Produkt mit Äther extrahiert und wie üblich aufgearbeitet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand destilliert (180—190°/6 Torr). Kristallisation aus Methylalkohol lieferte 1 g (56%) 1,3′-Dimethyl-3,4-benzoxanthen in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 124—125°.

$C_{19}H_{16}O$. Ber. C 87,7, H 6,2. Gef. C 87,1, H 6,2.

Pikrat: Rote Nadeln aus absol. Alkohol, Schmp. 139—140°.

$C_{25}H_{19}N_3O_8$. Ber. C 61,4, H 3,9, N 8,5. Gef. C 60,0, H 3,8, N 8,8.

Das als ätherunlösliches Nebenprodukt anfallende *Di-(1,3′-dimethyl-3,4-benzoxanthyl)* kristallisierte aus Nitrobenzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 310—312°. Ausb.: 0,6 g (32%).

$C_{38}H_{30}O_2$. Ber. C 88,0, H 5,8. Gef. C 88,3, H 5,9.

1,3′-Dimethyl-3,4-benzoxanthon: 1 g (4 mMole) 1,3′-Dimethyl-3,4-benzoxanthen wurden mit 1 g (6,3 mMole) $KMnO_4$ in wäßrig-aceton. Lösung bei 45° oxydiert und das Reaktionsgemisch wie üblich aufgearbeitet. Aus Aceton

wurden 0,84 g (79%) 1,3'-Dimethyl-3,4-benzoxanthon als farblose Nadeln vom Schmp. 160—161° erhalten.

$C_{19}H_{14}O_2$. Ber. C 83,2, H 5,1. Gef. C 82,7, H 5,4.

Eine Suspension von 0,5 g *Di-(1,3'-dimethyl-3,4-benzoxanthyl)* und 0.3 g gepulvertem $KMnO_4$ in 50 ml Essigsäure wurde 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielten wir aus Aceton 1,3'-Dimethyl-3,4-benzoxanthon vom Schmp. 160—161° in 57% Ausb.

2-(2'-Methoxy-5'-brombenzyliden)-1-tetralon: Die Mischung von 4,5 g (21 mMole) 2-Methoxy-5-brom-benzaldehyd, 3 g (21 mMole) Tetralon-(1) in 90 ml 4proz. alkohol. KOH-Lösung wurden über Nacht stehen gelassen, dann mit Essigsäure neutralisiert und wie üblich aufgearbeitet. Durch Kristallisation aus Methylalkohol wurden strohgelbe Kristalle von 2-(2'-Methoxy-5'-brombenzyliden)-1-tetralon vom Schmp. 110—111° erhalten; Ausb.: 5 g (68%).

$C_{18}H_{15}BrO_2$. Ber. C 63,0, H 4,3, Br 23,3.
Gef. C 62,7, H 4,1, Br 23,7.

7-Brom-3,4-benzoxanthen: 4 g 2-(2'-Methoxy-5'-brombenzyliden)-1-tetralon wurden in eine Schmelze von 16 g $KHSO_4$ und 4 g Na_2SO_4 eingetragen und unter kräftigem Rühren 45 Min. lang auf 230—240° erhitzt. Hierauf wurde das Gemisch in 75 ml Wasser gegossen und wie oben aufgearbeitet. 7-Brom-3,4-benzoxanthen destillierte bei 260—270° und 6 Torr. Das erstarrte Destillat kristallisierte aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 123°. Ausb.: 1,6 g (44%).

$C_{17}H_{11}BrO$. Ber. C 65,6, H 3,5, Br 25,7.
Gef. C 65,7, H 3,6, Br 25,5.

Mit einer äquimolekularen Menge von *2,4,7-Trinitro-fluorenon* in Essigsäure bildete 7-Brom-3,4-benzoxanthen ein in roten Kristallen vom Schmp. 179—180° anfallendes Addukt.

$C_{30}H_{16}BrN_3O_8$. Ber. N 6,7. Gef. N 6,6.

7-Brom-3,4-benzoxanthon: 1 g 7-Brom-3,4-benzoxanthen wurde mit 0,85 g $KMnO_4$ in wäßrig-aceton. Lösung bei Z. T. oxydiert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden aus Eisessig 0,9 g (85%) 7-Brom-3,4-benzoxanthon als farblose Kristalle vom Schmp. 228—229° erhalten.

$C_{17}H_9BrO_2$. Ber. C 62,7, H 2,7, Br 24,6.
Gef. C 62,7, H 2,9, Br 24,5.

2-(2'-Methoxy-5'-nitrobenzyliden)-1-tetralon: Eine Mischung aus 3 g (17 mMole) 2-Methoxy-5-nitrobenzaldehyd, 2,5 g (17 mMole) Tetralon-(1) und 27 ml 4proz. alkohol. KOH wurden 2 Stdn. stehen gelassen und dann wie üblich aufgearbeitet. Durch Kristallisation aus Alkohol wurden feine Nadeln von 2-(2'-Methoxy-5'-nitrobenzyliden)-1-tetralon (Schmp. 118°) erhalten. Ausb.: 3,5 g (70%).

$C_{18}H_{15}NO_4$. Ber. C 69,9, H 4,85, N 4,5.
Gef. C 69,6, H 4,80, N 4,4.

Ebullioskopische Untersuchungen in Phosphoroxychlorid, 1. Mitt.*[1]

Von

V. Gutmann und F. Mairinger

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 14. April 1960)

Es wird eine Apparatur für ebullioskopische Untersuchungen in Phosphoroxychlorid beschrieben, die ebullioskopische Konstante des Phosphoroxychlorids bestimmt und ebullioskopische Messungen an Lösungen von Kaliumhexachloroantimonat(V) und Kaliumtetrachloroferrat(III) beschrieben und diskutiert.

1. Einleitung

Zur Erweiterung der Kenntnisse über den Zustand von Lösungen in wasserfreiem Phosphoroxychlorid sollten osmotische Messungen ausgeführt werden. Ziel der Untersuchungen ist die Verfolgung von Ionengleichgewichten bis zu hohen Konzentrationen durch kryoskopische und ebullioskopische Messungen.

Kryoskopische Untersuchungen sind in Phosphoroxychlorid von *Oddo*,[2] *Beckmann*[3], *Walden*[4] und später von *Birckenbach* und *Linhard*[5] ausgeführt worden. Die von den einzelnen Autoren für die kryoskopische Konstante angegebenen Werte schwanken jedoch beträchtlich, vermutlich wegen der außerordentlich hohen Empfindlichkeit des Solvens

* Zugleich 18. Mitt. der Reihe: „Das Solvosystem Phosphoroxychlorid".

[1] 17. Mitt.: *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 744 (1959).

[2] *G. Oddo*, ref. *Gmelin-Kraut*, Handbuch der Anorganischen Chemie, VII. Aufl. I, (Abt. 3) 329, (1911).

[3] *E. Beckmann*, Z. physik. Chem. **46**, 864 (1903).

[4] *P. Walden*, Z. anorg. allg. Chem. **68**, 307 (1910).

[5] *L. Birckenbach* und *M. Linhard*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2540 (1930).

gegenüber Feuchtigkeit[6], welche offenbar niemals vollständig ausgeschlossen werden konnte. Da bei kryoskopischen Untersuchungen in $POCl_3$ die Neigung des Solvens zu starken Unterkühlungen weitere Schwierigkeiten mit sich bringt, wurden zunächst erstmalig in $POCl_3$ ebullioskopische Untersuchungen ausgeführt, wobei größtmögliche Präzision angestrebt wurde, um auch in relativ verdünnten Lösungen zuverlässige Werte zu erhalten. Bei der Siedetemperatur des $POCl_3$ ist die Aggressivität des Solvens gegenüber Feuchtigkeitsspuren oder Glasoberflächen erst recht in Betracht zu ziehen. Es mußte daher eine geschlossene Apparatur entwickelt werden, in der alle Operationen von der Reinigung des Lösungsmittels über die Herstellung der Lösungen bis zur Messung durchgeführt werden können.

2. Meßanordnung und Durchführung der Messungen

Zur Erreichung einer Fehlerbreite von nur wenigen Prozenten sind folgende Bedingungen an die Meßanordnung zu stellen:

1. Ausschluß von Feuchtigkeit und Verwendung eines hochgereinigten Solvens,

2. die Meßgefäße dürfen nur mit dem Solvens, bzw. den Lösungen in Berührung kommen und müssen vor ihrer Verwendung genügend lange mit $POCl_3$ in Kontakt gewesen sein,

3. es muß eine laufende Reinheitskontrolle des Lösungsmittels möglich sein,

4. hohe Präzision der Meßmethodik, um auch im Konzentrationsbereich von 10^{-3} Mol/1000 g Solvens zuverlässige Werte zu erhalten.

Während 1. bis 3. durch enge Anlehnung an die Leitfähigkeitsapparatur[6] erreicht werden kann, konnte 4. durch Verwendung eines Ebullioskopes nach *Swietoslawski*[7] nach entsprechender Modifizierung und durch Verwendung von NTC-Widerständen zur Temperaturmessung Genüge geleitet werden.

Abb. 1 zeigt die verwendete Apparatur. In einem Destillierkolben wird, ähnlich wie bei der Anordnung für Leitfähigkeitsmessungen[6], vordestilliertes $POCl_3$ in einem Stickstoffstrom am Rückfluß gekocht und über eine 50 cm lange mit *Raschig*ringen gefüllte Kolonne in die beiden Vorratsschwenkgefäße (V_1) und (V_2) destilliert. Die Reinheit des übergehenden Produktes wird in der ebenfalls schwenkbar gelagerten Leitfähigkeitszelle (L_1) überprüft. Das übergehende Solvens wird solange verworfen, bis eine Leitfähigkeit von $\varkappa = 2 \cdot 10^{-8}$ Ohm^{-1} cm^{-1} erreicht ist. Anschließend wird das Lösungsmittel durch Schwenken von (L_1) in das Ebullioskop (E) eingebracht, an welches die Leitfähigkeitszelle (L_2) angeschlossen ist. (E) wird solange mit

[6] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).

[7] *W. Swietoslawski* in *A. Weissberger*, „Physic. Meth. Organ. Chem.", Vol. **I**, 47, Intersci. Publ. Inc. New York 1945.

reinstem Phosphoroxychlorid gespült, bis auch in (L_2) der Minimalwert der Leitfähigkeit erreicht ist. Daran schließt sich ein Differentialebullioskop (DE), das Leitfähigkeitsgefäß (L_3) und schließlich das Auffanggefäß für die gebrauchten Lösungen mit Trockenturm und Überdruckventil. Die Apparatur wurde an 3 Punkten durch U-förmige Haken an einem Eisenrahmen aufgehängt, so daß das spannungsfreie Schwenken der einzelnen Teile möglich war.

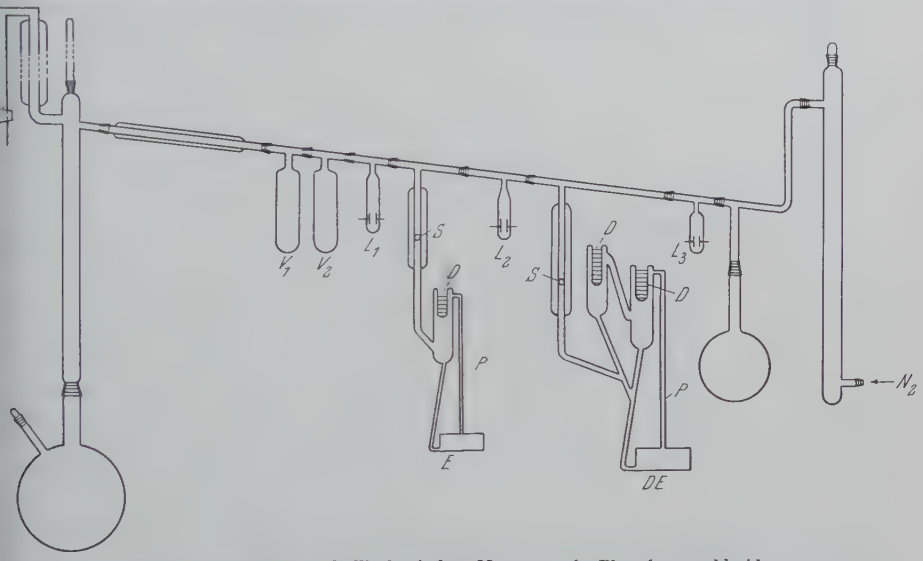


Abb. 1. Anordnung zu ebullioskopischen Messungen in Phosphoroxychlorid
(V_1) (V_2) Vorratsschwenkgefässe. (L_1) (L_2) (L_3) schwenkbare Leitfähigkeitszellen, (E) Ebullioskop, (DE) Differentialebullioskop, (P) Pumpenrohr. (D) mit Quecksilber gefülltes Gefäß zum Einbringen der Temperaturmeßinstrumente, (S) Pastilleneinwurf; (E) und (DE) sind um 90° gedreht zu denken

Das Ebullioskop: Durch Vorversuche wurden vorerst die maximal zu erwartenden Meßeffekte im kleinsten zu untersuchenden Konzentrationsbereich abgeschätzt und daraus die erforderliche Genauigkeit für die Temperaturmessung festgelegt. Läßt man für $c = 10^{-3}$ Mol/1000 g Solvens einen Fehler von 5% zu, so muß die Temperatur auf 10^{-3} ° genau bestimmbar sein, was mit dem Ebullioskop nach *Swietoslawski*[7] erreichbar ist. Da auf diese Weise die Siedetemperatur höchstens auf $2 \cdot 10^{-3}$° konstant gehalten werden konnte, wurde eine modifizierte Anordnung ähnlich der von *Plake*[8] angegebenen verwendet (Abb. 2). Die wesentlichen Veränderungen betrafen die Heizung, das Siedegefäß und die Rückführung des Lösungsmittelkondensates.

Es wurde ein flaches Siedegefäß aus Glas mit einem Durchmesser von 85 mm und einer Höhe von 35 mm verwendet. In das Siedegefäß ist ein S-förmig gebogenes Glasrohr eingeschlossen, das die Heizspirale aufnimmt. An der Oberfläche des Glasrohres wurde Glasstaub aufgeschmolzen, um den Siede-

[8] *E. Plake*, Z. physik. Chem. A, **172**, 105 (1935).

verzug zu verringern. An 2 Stellen war die Heizspirale enger gewickelt, um 2 definierte Erhitzungspunkte zu schaffen, an denen sich die Dampfblasen bevorzugt bilden. Auf diese Weise werden nur kleine Bezirke des Gesamtvolumens der Flüssigkeit etwas überhitzt, so daß eine rasche Gleichgewichtseinstellung mit dem restlichen Flüssigkeitsvolumen erfolgt[9]. Diese wird außerdem durch das flache Siedegefäß begünstigt, da sich die Dampfblasen zuerst im oberen Teil sammeln und dann erst gemeinsam mit emporgerissener Flüssigkeit in das 180 mm lange Pumpenrohr eintreten. Dieses Dampf-Flüssigkeitsgemenge spritzt dann gegen das mit Hg gefüllte Gefäß (*D*), in das die Temperatur-Meßinstrumente eintauchen. Die Heizung konnte über einen Widerstand und ein Milliamperemeter genügend fein abgestuft werden. Das Ansatzrohr für den Kühler wurde so tief als möglich angesetzt, um Störungen durch die kalte Luft im Kühler zu verhindern, das Lumen des Kühlers war möglichst klein gewählt. Die Kondensat-Rückführung erfolgt seitlich in einem in Bodenhöhe angesetzten Glasrohr unterhalb der Heizspirale, wodurch Störungen durch rückfließendes Kondensat verringert werden. Im übrigen entsprach die Anordnung den Angaben von *Swietoslawski*[7]. Ein zweites Ebullioskop, das als Differentialebullioskop ausgebildet war[10] und die gleichzeitige Bestimmung der Siedetemp. der Lösung und der Kondensationstemp. des Lösungsmitteldampfes gestattete, wurde ebenfalls in die Apparatur eingebaut und wies dieselben Abänderungen auf. Beide Ebullioskope waren thermisch gegen die Umgebung dadurch isoliert, daß sie sich in Holzkisten mit schlecht wärmeleitendem Material befanden. Die Konstanz des Siedepunktes betrug 5 bis $7 \cdot 10^{-4}$° im mittleren Konzentrationsbereich.

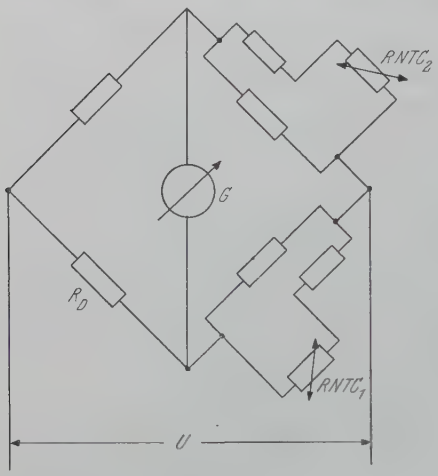


Abb. 2. Brückenschaltung von NTC-Widerständen zur Temperaturmessung
(*G*) Galvanometer, (R_D) Dekadenwiderstand

Temperaturmessung: Die Forderung der Temperaturmessung mit einer Genauigkeit von 10^{-3}° schloß die Verwendung der üblichen *Beckmann*-Thermometer aus. Daher wurden NTC-Widerstände (Thermistoren) zur Temperaturmessung herangezogen.

Für das einstufige Ebullioskop fand ein Philips Miniatur NTC-Widerstand Type B8 320 05 P/100 kOhm Verwendung. Der Widerstand betrug bei 25° 140 kΩ und bei der Siedetemp. des Lösungsmittels 8200 Ω. Der NTC-Widerstand wurde in einen Arm der *Wheatstone*schen Brücke eingebaut. Um diese mit einfachen Bauteilen aufbauen zu können, wurde ein Hochohmtyp verwendet. Den variablen Widerstand bildete eine fünfstufige Dekade. Als An-

[9] *J. M. Westwater*, Scientif. Amer. **64**, 191 (1954).
[10] *W. Swietoslawski*, Z. physik. Chem. (A) **130**, 286 (1927).

zeigeinstrument diente ein Lichtmarkengalvalometer A 75 von Kipp & Zonen mit einem Innenwiderstand von 10 000 Ohm. Die Brückenspannung betrug 3 V. Sowohl die Batterie für die Speisespannung als auch die Brücke selbst waren thermostatiert. Alle Drahtverbindungen waren gelötet, um kriechende Anzeige auszuschalten. Die Widerstandsänderung betrug etwa 1000 Ω/Grad. Die verwendeten NTC-Widerstände wurden vor Gebrauch etwa 1000 Stdn. bei 105° und 4 mA gealtert[11, 12]. Die Kennlinie verlief dann innerhalb eines Temperaturbereiches von 0,6° annähernd linear. Die Zeitkonstante der verwendeten Type betrug etwa 5 sec. so daß praktisch alle Temperaturschwankungen verfolgt werden konnten. Für Differenzmessungen wurde eine Brückenschaltung verwendet, bei der 2 Brückenzweige von NTC-Widerständen gebildet waren. Ihre Angleichung aneinander erfolgte durch Linearisierungswiderstände (Abb. 2). Die Empfindlichkeit konnte durch Umschalten am Galvanometer zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ Grad/Skalenteil und $2 \cdot 10^{-4}$ Grad/Sktl. eingestellt werden. Auch höhere Empfindlichkeiten waren zu erreichen, was jedoch bei den vorliegenden Messungen nicht sinnvoll erschien. Zur Kontrolle und Eichung wurden Beckmann-Thermometer verwendet.

Meßmethodik: In der geschlossenen Apparatur kamen nur Volumsmessungen in Betracht, welche bei Zimmertemp. ausgeführt wurden. Die Volumina der Ebullioskope wurden vorher durch Auswiegen mit Hg bestimmt. Nachdem das Siedegleichgewicht erreicht worden war, wurde eine Substanz eingeworfen, da Lösungen konstanter sieden als reine Lösungsmittel. Nun wurde die Abhängigkeit der Siedetemp. von Heizstrom beobachtet. Innerhalb von 0,87 und 1,1 A (bei 55 V) waren die Schwankungen der Siedetemperatur kleiner als ein tausendstel Grad, oberhalb 1,1 A traten Überhitzungen auf und unterhalb 0,87 A war der Siedevorgang unregelmäßig. Nach etwa 2 Stdn. war Temperaturgleichgewicht eingetreten. Nun wurde die Brückenspeisespannung eingeschaltet und die Brücke ins Gleichgewicht gebracht. Sodann wurde die vorher gewogene Substanz in Pillenform durch das seitliche Ansatzrohr des Kühlers eingebracht und eine Eichung des NTC-Widerstandes durchgeführt. Eine Vergrößerung der Lösungsmittelmenge um 3% ergab eine Veränderung der Siedetemp. von nur $5 \cdot 10^{-4}$ Grad.

Um den Einfluß von Luftdruck-Schwankungen auszuschalten, wurden bei Messungen sowohl das einstufige, als auch das Differential-Ebullioskop mit Lösungsmittel gefüllt, in letzteres die zu messende Substanz eingeworfen und die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Ebullioskopen bestimmt. Durch Messung der Kondensationstemperatur im Differentialebullioskop konnte festgestellt werden, ob die Substanz flüchtig oder zersetzlich war.

3. Bestimmung der ebullioskopischen Konstante

Walden[13] hat die ebullioskopische Konstante des $POCl_3$ aus der spezifischen Kohäsion beim Siedepunkt zu $E_0 = 5{,}47$ berechnet. Außerdem kann die ebullioskopische Konstante aus der Verdampfungswärme berechnet werden. Da *Kimio Arii*[14] bei der Messung der Verdampfungswärme

[11] Philips NTC-Resistors, 10.

[12] Philips Technische Informationen für die Industrie: Temperaturmessungen mit NTC-Widerständen.

[13] *P. Walden*, Z. physik. Chem. **65**, 271 (1909).

[14] *Kimio Arii*, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **22**, 182 (1933); ref. Chem. Zbl. **1933**, II 838; ref. Landolt-Börnstein-Roth, Phys.-chem. Tabellen.

$POCl_3$ mit einem Siedepunkt 105,3° bei 754 Torr, also ein unreines Produkt, verwendet hatte, errechnet sich hieraus ein zu niedriger Wert, nämlich $E_0 = 5{,}02$.

Die experimentelle Bestimmung der ebullioskopischen Konstante erwies sich insoferne als schwierig, als wegen der Aggressivität des siedenden $POCl_3$ nur schwer eine geeignete Testsubstanz aufzufinden war. Es lag nahe, ein Salz zu verwenden, dessen Verhalten bereits durch Leitfähigkeitsmessungen untersucht worden war, wie z. B. Tetraäthylammoniumchlorid[6] oder Tetraäthylammoniumperchlorat[15]. Beide Substanzen erwiesen sich jedoch als unbrauchbar, da sie in siedendem $POCl_3$ stark angegriffen wurden. Dies zeigte sich in einer Siedepunktsdepression, die vermutlich von entstandenem HCl herrührt, beim Tetraäthylammoniumperchlorat trat Gelbfärbung der Lösung auf.

Organische Verbindungen erwiesen sich entweder als zu flüchtig oder chlorierbar. Aussicht auf Erfolg boten passend substituierte aromatische Verbindungen, bei denen der Benzolkern durch große Substituenten sowohl sterisch abgeschirmt, als auch desaktiviert ist. 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol erfüllte diese Bedingungen und wies eine hohe Löslichkeit in $POCl_3$ auf (etwa 1 Mol/1000 g Solvens); es wird selbst bei 10stdg. Kochen vom Solvens nicht angegriffen, was analytisch und durch Durchführung eines Mischschmelzpunktes überprüft wurde.

4-Chlor-1,3-dinitrobenzol (Merck p. a.) wurde sorgfältig im Vakuumexsikkator über P_2O_5 2 Tage getrocknet und in der Trockenkammer zu Pillen verpreßt. Die erhaltenen Meßergebnisse sind in Tab. 1 dargestellt.

Tabelle 1. Bestimmung der ebullioskopischen Konstante des Phosphoroxychlorids

g Substanz	ΔT	E_0	Ebullioskop	t (Min)
0,4850	0,0703	5,56	E	25
0,4689	0,0671	5,52	E	45
0,2934	0,0420	5,48	E	30
0,4554	0,0672	5,50	E	20
0,4056	0,0603	5,66	E	70
0,4723	0,0700	5,53	E	20
0,6391	0,0621	5,63	DE	10
0,3685	0,0370	5,66	DE	30
0,2125	0,0172	5,60	DE	25
0,3121	0,0480	5,69	E	20
0,5524	0,0531	5,40	DE	15
0,3035	0,0469	5,73	E	20

Als Mittelwert aus 12 Bestimmungen ergab sich für die ebullioskopische Konstante $E_0 = 5{,}58$. Auffallend war die hohe Empfindlichkeit der

[15] *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 256 (1959).

Messungen gegenüber Feuchtigkeitseinflüssen; wurde z. B. $POCl_3$ mit einer Leitfähigkeit von $\varkappa = 10^{-6}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ verwendet, so lagen die erhaltenen Werte bei 4.80.

4. Ebullioskopische Messungen an Kaliumchloroantimonat(V) und Kaliumchloroferrat(III):

Um Anschluß an die Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen[6,15] zu finden, sollten zunächst Messungen an Lösungen von typischen Ionenverbindungen ausgeführt werden. Tetraalkylierte Ammoniumsalze schieden jedoch wegen ihrer Zersetzlichkeit in siedendem Solvens aus. Im Verlauf potentiometrischer Untersuchungen zeigte sich, daß CsCl bei Gegenwart von $SbCl_5$ schlagartig in Lösung geht[16]. Auch KCl geht bei Gegenwart von $SbCl_5$ oder $FeCl_3$ reichlich in Lösung[17]. Die dabei gebildeten Komplexe sind noch wesentlich besser löslich als die analogen Cäsiumverbindungen. Der Grenzwert der Löslichkeit dürfte für $KSbCl_6$ bei etwa 1,5 Mol/l $POCl_3$ liegen.

Zur Herstellung des Kaliumhexachloroantimonates(V) wurde zu einer Suspension von sorgfältig getrocknetem KCl in $POCl_3$ unter Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise $SbCl_5$ zugesetzt und vom überschüssigen KCl dekantiert. Die Lösung wurde eingedampft, die Lösungsmittelreste durch wiederholtes Schütteln mit absol. CCl_4 entfernt und die schwach grau gefärbte Kristallmasse aus absol. Alkohol umkristallisiert.

$KSbCl_6$. Ber. Sb 32,6, Cl 57,0. Gef. Sb 32,7, 32,8, Cl 56,9, 57,2.

Kaliumtetrachloroferrat(III) wurde nach *Friedman*[18] durch Zugabe von sublimiertem $FeCl_3$ zu einer Suspension von trockenem KCl in absol. Diäthyläther dargestellt. Schmp. 249 bis 250°.

$KFeCl_4$. Ber. Fe 16,5, Cl 59,9. Gef. Fe 16,5, 16,5, Cl 59,8, 60,2.

Die ebullioskopischen Messungen wurden im Konzentrationsbereich zwischen 10^{-3} und 10^{-1} Mol/1000 g $POCl_3$ durchgeführt. Die geringfügige Abhängigkeit der Verdampfungswärme des Lösungsmittels vom Siedepunkt lag innerhalb der übrigen Versuchsfehler und wurde daher nicht berücksichtigt.

Die scheinbaren Dissoziationsgrade $\alpha \cdot f_0$ liegen im untersuchten Konzentrationsbereich unterhalb 0,6 und nehmen mit steigender Konzentration rasch ab (Abb. 3 und 4). Leitfähigkeitsmessungen an Hexachloroantimonat (V)[19] und Tetrachloroferrat[20] in $POCl_3$ haben gezeigt, daß sie auch in diesem Konzentrationsbereich nicht assoziiert und solvo-

[16] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, unveröffentlicht.
[17] *M. Baaz*, *V. Gutmann* und *L. Hübner*, unveröffentlicht.
[18] *H. L. Friedman*, J. amer. chem. Soc. **74**, 5 (1952).
[19] *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 426 (1959).
[20] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 721 (1959).

lysiert sind; der ebullioskopisch gefundene Dissoziationsgrad ist daher nur auf die Dissoziation der Ionenpaare zurückzuführen.

Die für $\alpha \cdot f_0$ gefundenen Werte liegen nur wenig höher als die durch Leitfähigkeitsmessungen[19, 20] bei Zimmertemp. bei Tetraäthylammoniumsalzen gewonnenen Werte. Wegen der geringeren Kationengröße in den

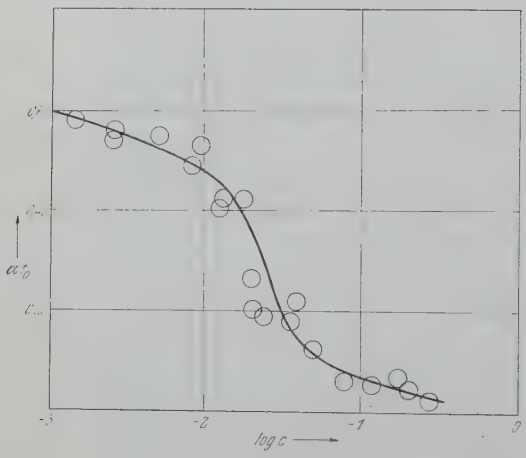


Abb. 3

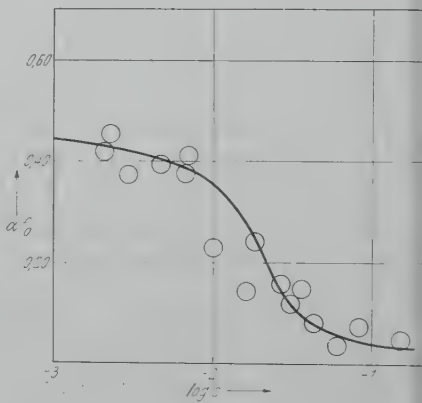


Abb. 4

Abb. 3. $\alpha\, f_0$-Werte für $KSbCl_6$-Lösungen in Phosphoroxychlorid
Abb. 4. $\alpha\, f_0$-Werte für $KFeCl_4$-Lösungen in Phosphoroxychlorid

Kaliumsalzen wäre bei gleicher Temperatur eine geringere Dissoziation zu erwarten. Andererseits ist der Einfluß der Temperatur auf die *Bjerrum*sche Dissoziationskonstante nicht ohne weiteres zu übersehen, da einerseits die Dissoziation als endothermer Vorgang mit zunehmender Temperatur größer, andererseits die Dielektrizitätskonstante mit zunehmender Temperatur kleiner wird. Ein quantitativer Vergleich mit den Ergebnissen bei Zimmertemp. kann daher erst nach Kenntnis der Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des $POCl_3$ von der Temperatur erfolgen.

Die beschriebene Meßmethodik kann demnach zur Aufklärung von Dissoziationsgleichgewichten in Lösungen von $POCl_3$ herangezogen werden.

Die Untersuchungen wurden zum Teil durch die Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika unterstützt, wofür aufrichtig gedankt wird.

Koordinationsformen des Eisen(III)-chlorids in Phosphoroxychlorid*[1]

Von

M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 16. April 1960)

In den roten Lösungen von Eisen(III)-chlorid in Phosphoroxychlorid ist die Koordinationszahl größer als 4; es liegt gleichzeitig Koordination von Phosphoroxychloridmolekeln und Assoziation der Eisen(III)-chlorideinheiten untereinander vor. Zusatz von Chloridionendonoren führt zur Bildung des Chlorokomplexes. Die maximale Koordinationszahl ist dann 4; darüber hinaus können keine weiteren Chloridionen, $FeCl_3$-Einheiten oder $POCl_3$-Molekeln koordiniert werden.

Eisen(III)-chlorid löst sich in Phosphoroxychlorid mit braunroter Farbe. Diese hellt sich mit der Zeit etwas auf, bleibt aber in Lösungen $c > 5 \cdot 10^{-2}$ tiefrot. Bei Verdünnen tritt Farbwechsel nach gelb auf, Lösungen $c < 10^{-4}$ sind grüngelb gefärbt. Den gleichen Farbumschlag beobachtet man bei Zugabe von Chloridionen-donoren. Beim Verhältnis $FeCl_3 : Cl^- = 1:1$ erfolgt ein scharfer Umschlag nach gelb[2].

Aus den roten Lösungen lassen sich durch Abpumpen braune amorphe Körper, durch Abkühlen heißer Lösungen bzw. Zusatz von CCl_4 zur heißen konz. Lösung rote kristalline Produkte der ungefähren Zusammensetzung $(FeCl_3)_2\,(POCl_3)_3$ gewinnen[3]. Sowohl die braunen amorphen, als auch die roten kristallinen Produkte gehen durch Abpumpen bei

---

* Zugleich 19. Mitt. der Reihe: „Das Solvosystem Phosphoroxychlorid".

[1] 18. Mitt.: *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Mh. Chem. **91**, 529 (1960).

[2] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 271 (1959).

[3] *V. V. Dadape* und *M. R. A. Rao*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6192 (1955).

Drucken unter 12 Torr in eine gelbe kristalline Verbindung der Zusammensetzung $FeCl_3 \cdot POCl_3$ über. Ebenfalls zur gelben Substanz gelangt man, wenn man verd. $FeCl_3$-Lösungen mit CCl_4 fällt.

Das Farbverhalten der Lösungen und der festen kristallinen Verbindungen enthält also einen Widerspruch. Während in der Lösung die Farbe mit Zunahme des Verhältnisses $FeCl_3$ an $POCl_3$ eine Vertiefung erfährt, ist in den festen Verbindungen das Gegenteil der Fall. Die Farbänderung muß also auf verschiedenartigem Koordinationswechsel beruhen.

1. Der Lösungszustand des $FeCl_3$ in Gegenwart von Chloridionendonoren

Die spektrophotometrische Untersuchung der gelben neutralisierten $FeCl_3$-Lösung führt zu folgenden Ergebnissen:

1. $FeCl_3$ besitzt in $POCl_3$ neben äquivalenten Mengen eines starken Chloridionen-donors die Extinktion des $[FeCl_4]^-$-Ions. Diese wurde von *Friedman*[4] an Messungen des $KFeCl_4$ in verschiedenen Lösungsmitteln festgelegt. Die Übereinstimmung ist sehr gut, insbesondere unterhalb 590 mμ.

2. Die Bildung des Komplexes $[FeCl_4]^-$ aus $FeCl_3$ und Tetraäthylammoniumchlorid (Et_4NCl) 1:1 in $POCl_3$ ist vollständig. Der Komplex ist sehr stark und nicht solvolysiert. In dem charakteristischen Bereich zwischen 600 und 400 mμ ist die Extinktion des $FeCl_3$ in $POCl_3$ allein um Zehnerpotenzen größer; beim Maximum 530 mμ ist das Extinktionsverhältnis etwa 100, beim Minimum 515 mμ sogar noch größer. Dementsprechend müßte sich das Vorliegen von mehr als 1% nicht umgesetztem $FeCl_3$ durch Erhöhung der Extinktion auf das Doppelte bis Zehnfache zu erkennen geben. Das ist nicht der Fall. Die Extinktionsschwankungen in diesem Bereich sind durchweg geringer und dürften meist auf experimentelle Fehler zurückzuführen sein; wahrscheinlich auf Tropfen- und Ablesefehler bei hahnfreien Schwenkbüretten (Abb. 1).

3. Eine Untersuchung der Spektren von $FeCl_3$ neben einem Überschuß von Et_4NCl sowie in Gemischen $FeCl_3$:$AlCl_3$ bzw. $FeCl_3$:$ZnCl_2$ = 1:1 mit dem des $[FeCl_4]^-$-Ions zeigt, daß auch in $POCl_3$ die höchste Koordinationszahl des $FeCl_3$ gegenüber Chloridion 4 beträgt (Abb. 1).

4. Der $[FeCl_4]^-$-Komplex kann darüber hinaus keine $POCl_3$- — allgemein Lösungsmittel- — Molekeln binden. Die Spektren des $[FeCl_4]^-$-Ions in Phosphoroxychlorid[2], Äther[4] und konz. Salzsäure[2, 4] stimmen mit der Reflexion des festen $KFeCl_4$[4] weitgehend überein. Eine chemische Solvatation von Lösungsmittelmolekeln sollte sich ähnlich wie bei den nicht Cl^--koordinierten $FeCl_3$-Komplexen in $POCl_3$, Äther, Nitrobenzol,

[4] *H. L. Friedman*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5 (1952).

Chlorbenzol, Tetrachloräthan usw. durch starke Verschiebung der Absorptionsbanden, insbesondere der Ladungsübergangsbanden bemerkbar machen[2].

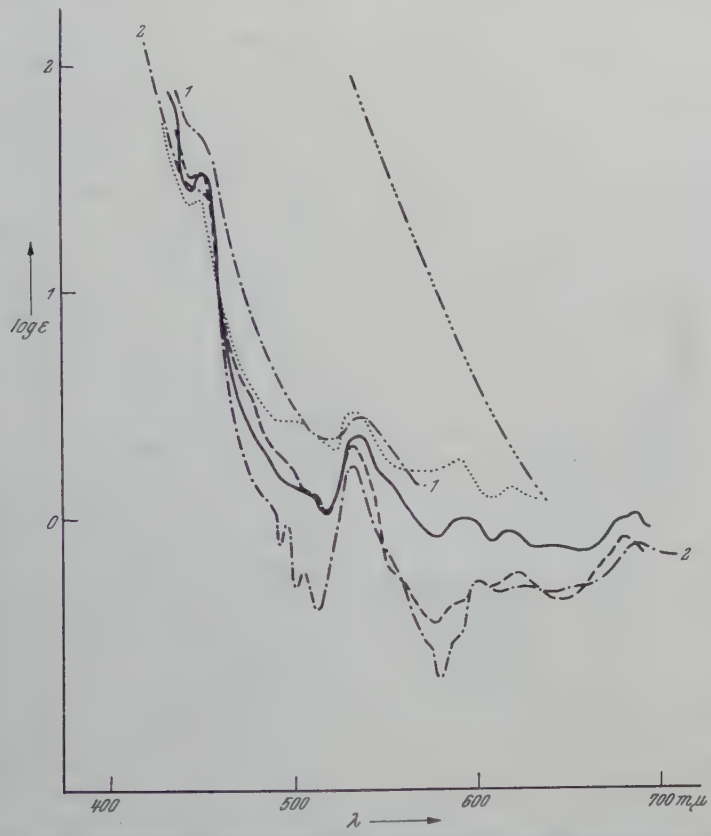


Abb. 1. Das Spektrum des $[FeCl_4]$-Ions in $POCl_3$ ist von der Chloridionenaktivität unabhängig

————	$KCl + FeCl_3$ 1:1
2 — · — · — 2	$AlCl_3 + FeCl_3$ 1:1
— — — — —	$ZnCl_2 + FeCl_3$ 1:1
— · · · — · · · —	$FeCl_3$
1 — · — · — 1	$(C_2H_5)_4NCl + FeCl_3$ 1:1
· · · · · · · · · ·	$FeCl_3$ neben $(C_2H_5)_4NCl$ im Überschuß

Die Spektren in Gegenwart von Tetraäthylammoniumchlorid sind etwas verschwommen, da die Lösungen nicht blank waren. Die Konzentrationen liegen bei $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

5. Schließlich zeigt ein Vergleich der $[FeCl_4]^-$-Spektren in $POCl_3$ im charakteristischen Bereich unterhalb 590 mμ, daß die Spektren vom Kation des Chloridionen-donors weitgehend unabhängig sind. Das bedeutet, daß in den einzelnen Fällen keine Chlorbrücken auftreten dürften, wie es etwa beim $AlCl_3$ und $ZnCl_2$ durchaus möglich wäre, sondern zumindest in Lösung Ionisation vorliegt. Darüber hinaus läßt sich folgern, daß bei fehlender Solvatation des $(FeCl_4]^-$-Ions doch wenigstens die

positiven Ionen so groß ($[Et_4N]^+$, $[Et_3NPOCl_2]^+$, $[PyPOCl_2]^+$) oder so stark solvatisiert ($[Zn(POCl_3)_x]^{++}$), $[AlCl(POCl_3)_x]^{++}$ sein müssen, daß die elektrostatische Wechselwirkung zwischen positiven und negativen Ionen in den *Bjerrum*schen Ionenpaaren ohne Einfluß auf das $[FeCl_4]^-$-Spektrum bleibt. Die Ionen in den $A^+FeCl_4^-$-Ionenpaaren sind also nicht polarisiert, die Bindung ist vorwiegend elektrostatisch und die Dissoziationsgleichgewichte sollten weitgehend der *Bjerrum*schen Theorie gehorchen, wie dies in einem Fall durch Leitfähigkeitsmessungen tatsächlich gefunden wurde[5] (Abb. 2).

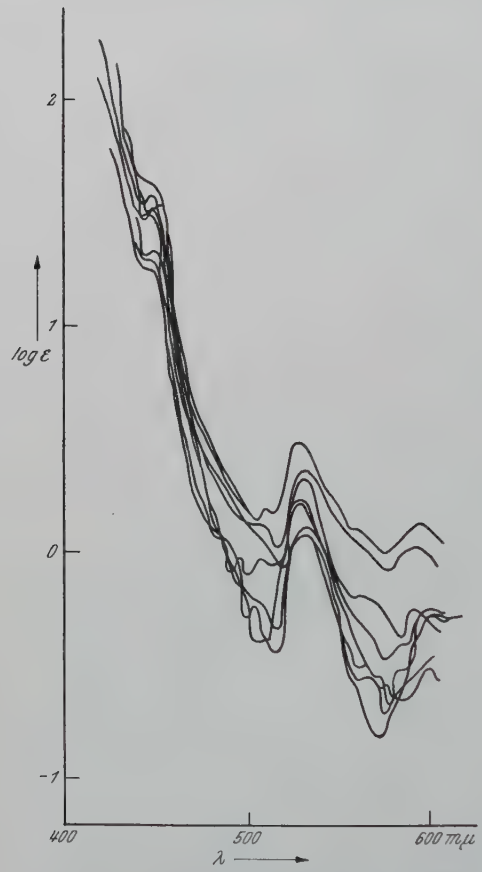


Abb. 2. Das Spektrum des $[FeCl_4]$-Ions in $POCl_3$ ist vom Kation (bzw. dem Chloridionendonor) unabhängig. Die Kurven der Lösungen von $KCl + FeCl_3$, $AlCl_3 + FeCl_3$, $AlCl_3 + 2\,FeCl_3$ (nach Subtraktion des Anteils an rotem $FeCl_{3solv}$), $ZnCl_2 + FeCl_3$, $ZnCl_2 + 2\,FeCl_3$, $(C_2H_5)_4NMnO_4$ (Solvolyse!), Pyridin + $FeCl_3$ und $(C_2H_5)_3N$ + + $FeCl_3$, immer im Verhältnis 1:1, sind aus Gründen der Übersicht nicht einzeln gekennzeichnet. Alle Konzentrationen liegen bei $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

Die spektrophotometrischen Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen präparativer[5], konduktometrischer[5] und potentiometrischer[6] Untersuchungen gut überein. Aus den gelben Lösungen, die $FeCl_3$ und Et_4NCl im Verhältnis 1:1 enthalten, fällt beim Einengen eine Verbindung 1:1 aus, die sich beim Auflösen ebenso wie in der Ausgangslösung als Ionenverbindung verhält: $[Et_4N]^+\,[FeCl_4]^-$ [5]. Die Verbindung ist gelb, kristallin und relativ stabil. Sie zersetzt sich nicht an feuchter Luft und löst sich in Wasser erst nach einigen Minuten. Das dürfte dadurch begründet sein, daß der $[FeCl_4]^-$-Komplex keine zusätzliche Koordination (etwa durch Wasser) eingehen kann und eine Reaktion mit Wasser bei der Stärke des Komplexes daher praktisch nur durch eine S_N2-Reaktion über eine energetisch sehr ungünstige Zwischenstufe möglich ist.

---

[5] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 729 (1959).
[6] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Mh. Chem. **89**, 724 (1958).

Potentiometrische Titrationen von $FeCl_3$ mit Et_4NCl in $POCl_3$ ergeben Sprünge von etwa 0,8 V[6] entsprechend einem Unterschied der Chloridionenaktivität von ungefähr 13 Zehnerpotenzen. Konduktometrische Titrationen von $FeCl_3$ mit Et_4NCl zeigen ebenfalls die Bildung der Komplexverbindung im Molverhältnis 1:1[5], Leitfähigkeitsmessungen an diesen Lösungen das Vorliegen eines Ionenpaar-gleichgewichtes, das der *Bjerrum*schen Theorie gehorcht[5]. Die wichtigste Folgerung aus den Leitfähigkeitsmessungen ist jedoch der Beweis, daß keine Assoziation zu Polyionen oder Neutralkolloiden vorliegt, die Dissoziation also die einfache binäre Struktur

$$[Et_4N]^+[FeCl_4]^- \rightleftharpoons [Et_4N]^+ + [FeCl_4]^-$$

besitzt[5]. Daraus folgt, daß das $[FeCl_4]^-$-Ion weder Chloridionen, noch Lösungsmittelmolekeln über die Koordinationszahl 4 hinaus anlagern kann und daß eine Eigenassoziation, zumindest in Lösungen bis $c = 10^{-3}$ Mol/Liter, nicht möglich ist. Chloridionenkoordination bedingt also Abbau jeder chemischen Assoziation und Solvatation.

Aus den Beweglichkeiten folgt weiters ein *Stokes*scher Radius, der gut mit den für das $[FeCl_4]^-$-Ion erwarteten Dimensionen übereinstimmt.

Die gelben neutralisierten $POCl_3$-Lösungen von $FeCl_3$ neben Chloridionen-donoren enthalten also durchweg $[FeCl_4]^-$-Ionen. Dieses Ion ist nicht solvolysiert und kann über die 4 Cl^--Liganden hinaus keine Chloridionen, $POCl_3$-Molekeln und $FeCl_4^-$-Komplexe anlagern. In $POCl_3$, einem Lösungsmittel niedriger Dielektrizitätskonstante, liegt es teilweise zu Ionenpaaren assoziiert vor, deren Dissoziationskonstante 10^{-3} bis 10^{-4} beträgt; die Ionenpaarbildung gehorcht der *Bjerrum*schen Theorie.

2. Die gelben verd. Lösungen von Eisen(III)-chlorid in Phosphoroxychlorid

Die gelben verd. Lösungen zeigen ebenfalls das Spektrum des $FeCl_4^-$-Ions[2]. Die Messung ist allerdings in einem Bereich oberhalb 400 Å nicht sehr genau, da die Extinktion in diesem Bereich zu gering ist, doch sind die charakteristischen Maxima und Minima vorhanden.

Die Feinstruktur der Ladungsübergangsbande im UV mit den Extremwerten 285 und 340 mμ (Minima) und 315 und 365 mμ (Maxima) stimmt genau mit der des $[FeCl_4]^-$-Ions überein. Mit abnehmender Konzentration des $FeCl_3$ nimmt die Chloridionen-donorstärke des $POCl_3$ zu. Das läßt sich entweder durch das Vorhandensein eines Chloridionendonors als Verunreinigung, oder durch die Eigendissoziation des $POCl_3$ erklären (Abb. 3).

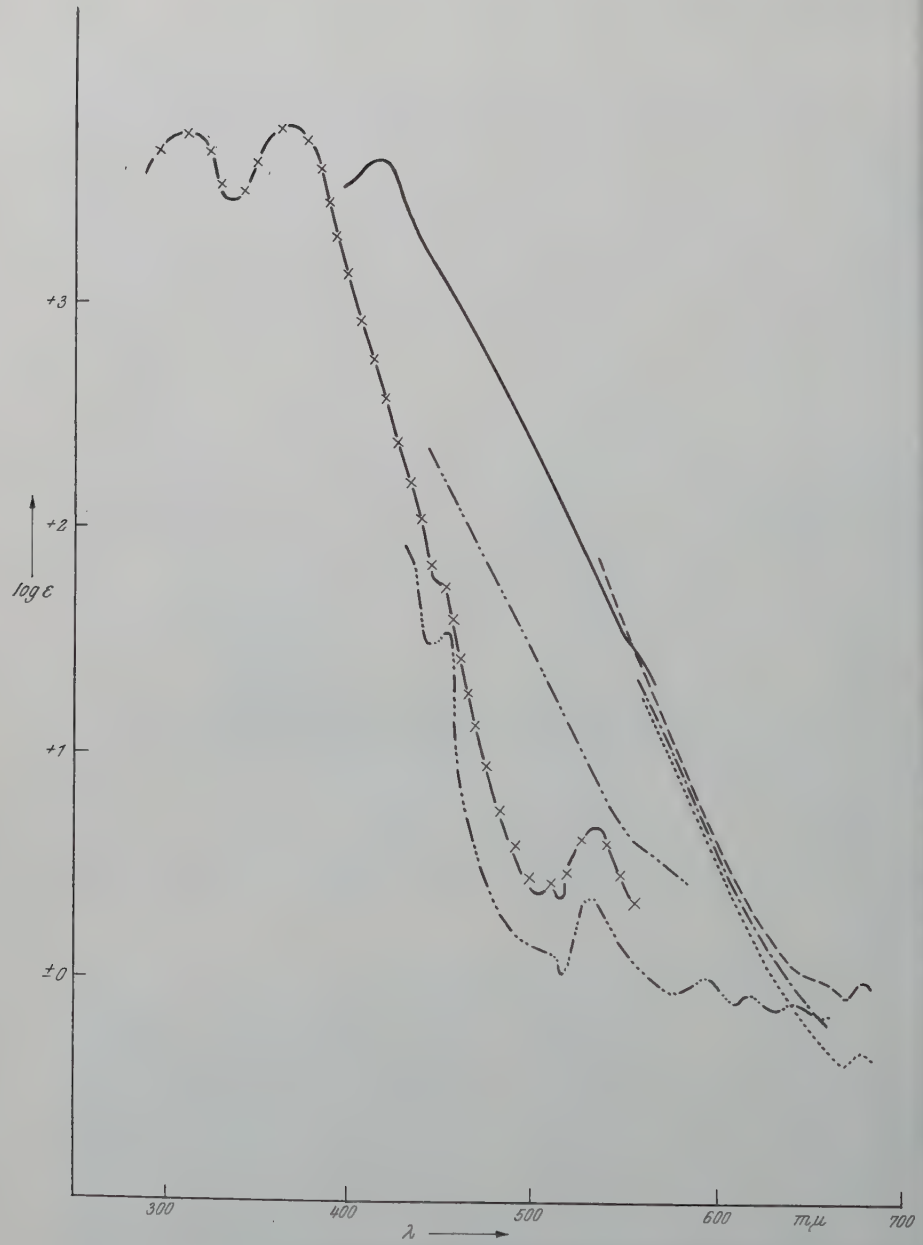


Abb. 3. Der Einfluß der Verdünnung auf das Spektrum des $FeCl_3$ bei Gegenwart und in Abwesenheit des starken Akzeptors $SbCl_5$

— — — — — $FeCl_3$ in $POCl_3$, $c \sim 9{,}3 \cdot 10^{-2}$
— · — · — · — $FeCl_3$ in $POCl_3$, $c \sim 2{,}9 \cdot 10^{-2}$
- - - - - - - - - $FeCl_3$ in $POCl_3$, $c \sim 1{,}0 \cdot 10^{-2}$
— · · — · · — · · $FeCl_3$ in $POCl_3$, $c \sim 3{,}3 \cdot 10^{-3}$
— x — x — x — $FeCl_3$ in $POCl_3$, $c \sim 1{,}0 \cdot 10^{-4}$
———————— $FeCl_3$ in $POCl_3$, $c \sim 2{,}2 \cdot 10^{-4}$ in Gegenwart von 6,3 Mol/l $SbCl_5$
— · · · — · · · — $KCl + FeCl_3$ (1:1), $c \sim 2 \cdot 10^{-2}$ (zum Vergleich)

3. Die roten Lösungen von Eisenchlorid in Phosphoroxychlorid

Die spektrophotometrischen Untersuchungen über die Natur des roten $FeCl_3$-Komplexes in $POCl_3$ haben bisher folgende Gesichtspunkte ergeben:

1. Die Chloridionen-übergänge sind reversibel sowohl bei der Neutralisation, als auch bei der Verdünnung. Gibt man zu einer Lösung von gelbem Et_4NFeCl_4 Antimon(V)-chlorid-Lösung in einem Molverhältnis 1:1, so stimmt die Extinktion mit der der reinen $FeCl_3$-Lösung überein.

2. Farbvertiefung tritt auch bei einer verdünnten gelben $FeCl_3$-Lösung ein, wenn man $SbCl_5$ in Konzentrationen über 1 Mol/l zusetzt. Während bei den konzentrierten roten $FeCl_3$-Lösungen eine Bestimmung des Extinktionsmaximums des roten Komplexes nicht möglich ist, da die Konzentration der roten Lösungen zu hoch ist, und andererseits die Lösungen beim Verdünnen gelb werden, läßt sich das Maximum auf diese Weise ermitteln. Es liegt bei 415 mμ und $\log \varepsilon \sim 3{,}6$, gegenüber dem langwelligen Maximum der Ladungsübergangsbande bei 365 mμ und $\log \varepsilon \sim 3{,}8$. Beide Maxima zeigen also ähnliche Extinktionswerte, das Maximum ist jedoch bei $[FeCl_4]^-$ um etwa 50 mμ ins Violette verschoben, ähnlich wie die gesamte Bandenkante. Der Ladungsübergang erfordert beim $[FeCl_4]^-$-Ion dementsprechend einen um 8,1 kcal größeren Energieaufwand als bei solvatisiertem $FeCl_3$; um diesen Betrag sind die Bindungen im $[FeCl_4]^-$-Komplex gegenüber dem Solvat stabilisiert (Abb. 3):

Ladungsübergang	mμ	log ε	kcal/Mol
$[FeCl_4]^- \rightarrow FeCl_3^- + Cl$	365	3,8	78,5
$(FeCl_3)_{solv} \rightarrow (FeCl_2)_{solv} + Cl$	515	3,2	70,4
Differenz	50	0,2	8,1

3. Da in Gegenwart starker Chloridionen-akzeptoren auch hochverdünnte Lösungen des Eisen(III)-chlorids rot sind, kann die rote Farbe nicht durch Assoziation von $FeCl_3$-Einheiten an sich bedingt sein, wie es in der roten Schmelze der Fall ist. Andererseits muß sie deshalb noch nicht auf Koordination von Lösungsmittelmolekeln beruhen. So hat z. B. das Spektrum des $FeCl_3$ in Wasser [7, 8] ebenfalls eine gegenüber dem $[FeCl_4]^-$ rot verschobene Absorptionskante und ein langwelliges Maximum der Ladungsübergangsbande bei etwa 400 mμ und $\log \varepsilon \sim 3{,}3 - 3{,}4$, ist also nicht wesentlich von der Extinktion der roten $FeCl_3$-Lösung in $POCl_3$ verschieden. Es wäre also denkbar, daß in diesen Lösungen $FeCl_3$ monomolekular und nicht in Bindung an $POCl_3$ vorliegt.

[7] *G. A. Gamlen* und *D. O. Jordan*, J. Chem. Soc. [London] **1953**, 1435.
[8] *E. Rabinovitch* und *W. H. Stockmayer*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 335 (1942).

4. Daß dies nicht der Fall ist, läßt sich durch Messungen in anderen Lösungsmitteln zeigen. $FeCl_3$ gibt in Tetrachloräthan eine gelbe Lösung, die Extinktionskurve zeigt Maxima bei 325 und 370 mμ, welche auf einen

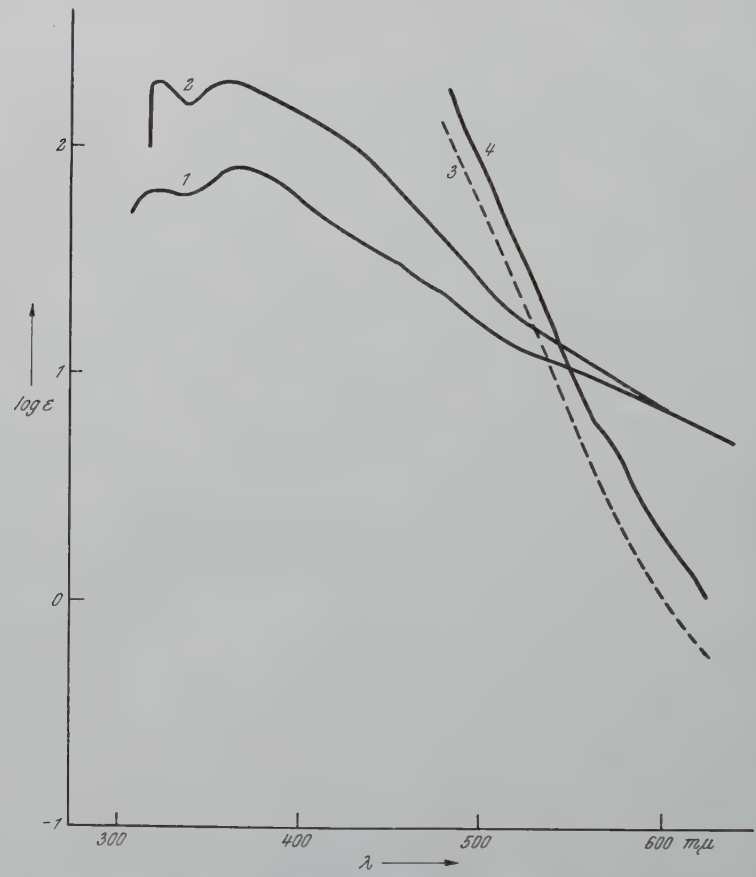


Abb. 4. Das Spektrum des $FeCl_3$ in Tetrachloräthan in Gegenwart und in Abwesenheit ungefähr äquivalenter Mengen an $POCl_3$

1 $FeCl_3$ in $C_2H_2Cl_4$, $c \sim 1 \cdot 10^{-2}$
2 $FeCl_3 + POCl_3$ ungefähr 1:1 in $C_2H_2Cl_4$, $c \sim 1 \cdot 10^{-2}$
3 $FeCl_3 + POCl_3$ ungefähr 1:1 in $C_2H_2Cl_4$, $c \sim 4 \cdot 10^{-2}$
4 $FeCl_3$ in $POCl_3$, $c \sim 4 \cdot 10^{-2}$ (ohne $C_2H_2Cl_4$)

Komplex $FeCl_3 \cdot C_2H_2Cl_4$ zurückgehen dürften. Setzt man $POCl_3$ in dem $FeCl_3$ etwa äquivalenten Mengen zu, dann verschiebt sich die Extinktionskurve nach rot und die Bandenkante stimmt mit der des $FeCl_3$ in $POCl_3$ bei gleichen Konzentrationen überein (Abb. 4). Es hat sich also der rote $FeCl_3$-Komplex gebildet. Verdünnt man diese Lösung der Konzentration $3{,}64 \cdot 10^{-2}$ mit Tetrachloräthan, so findet man erneut die Extinktion des $FeCl_3 \cdot C_2H_2Cl_4$-Komplexes. $POCl_3$ wurde durch Tetra-

chloräthan verdrängt. $FeCl_3$ zeigt also in Tetrachloräthan die Extinktion eines Komplexes mit dem Lösungsmittel, es kann also weder assoziiert, noch unreagiert monomolekular vorliegen. Aus der Bildung des roten Komplexes mit $POCl_3$ in Tetrachloräthan wie in $POCl_3$ als Lösungsmittel folgt, daß die rote Farbe nur durch Wechselwirkung von $FeCl_3$ mit $POCl_3$, also durch Koordination zwischen beiden bedingt sein kann.

5. Für eine chemische Reaktion mit dem Lösungsmittel spricht außerdem die negative Lösungswärme. Bei der durch die Auflösung bedingten Entropiezunahme bedeutet das eine Enthalpieabnahme, die nur durch stark exotherme chemische Reaktion mit dem Lösungsmittel zustandekommen kann.

6. Leitfähigkeitsmessungen an $FeCl_3$ und $FeCl_3 \cdot POCl_3$ zeigen weitgehende Übereinstimmung des Verhaltens auch in konz. Lösungen. Diese Übereinstimmung wird mit zunehmender Verdünnung immer größer; unterhalb Konzentrationen von 10^{-2} Mol/l zeigt sich praktisch identisches Verhalten, darüber hinaus sind dort die Leitfähigkeiten von der Zeit abhängig. Daraus folgt. daß schon in konzentrierten, mehr noch in verd. Lösungen auch $FeCl_3$ als Koordinationsverbindung mit $POCl_3$ vorliegen muß und die Reaktion in dieser Verbindung in verd. Lösungen spontan erfolgt.

7. Die Koordination $FeCl_3 \cdot POCl_3$ dürfte aber nicht sehr stark sein. Sie wird sowohl in $POCl_3$ durch Chloridion als auch in Tetrachloräthan durch das Lösungsmittel verdrängt. In Lösungsmitteln mit stärkerer Koordinationsaffinität gegenüber $FeCl_3$, wie Chlorbenzol oder Nitrobenzol, findet überhaupt keine Koordination mit äquivalenten Mengen $POCl_3$ (Abb. 5) statt.

Damit ist sichergestellt, daß der rote Komplex des $FeCl_3$ in $POCl_3$ eine Koordinationsverbindung des $FeCl_3$ mit $POCl_3$ ist. Ob es sich dabei um Cl^-- oder O-Koordination von einer oder mehreren $POCl_3$-Molekeln an eine $FeCl_3$-Einheit handelt, und ob diese $FeCl_3$-Einheit monomer oder polymer vorliegt, läßt sich auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials nicht entscheiden. Für die O-Koordination spricht die Tatsache, daß die Koordinationsverbindungen von Akzeptoren mit $POCl_3$ in vielen Fällen O-Koordination aufweisen, was durch röntgenographische[9], infrarot-[10] und ramanspektrographische Untersuchungen[11] nachgewiesen wurde. Für die Koordination von mehr als einer Molekel $POCl_3$ pro $FeCl_3$-Einheit spricht die rote Farbe der Verbindung $(FeCl_3)_2\,(POCl_3)_3$, während $FeCl_3\,POCl_3$ gelb gefärbt ist. Für die Assoziation schließlich gibt es folgende Belege:

[9] *I. Lindqvist* und *C. I. Brändén*, Acta Cryst. **12**, 642 (1959).

[10] *J. C. Sheldon* und *S. Y. Tyree*, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 2290 (1959).

[11] *P. O. Kinell, I. Lindqvist* und *M. Zackrisson*, Acta chem. Scand. **13**, 1159 (1959).

a) Kryoskopische[12] und ebullioskopische[13] Ergebnisse.

b) Die Änderung der Leitfähigkeit mit der Zeit in konz. Lösungen bei $c \sim 10^{-2}$ zeigt das Vorhandensein von Polymerkörpern an, die erst langsam unter Ionenbildung abgebaut werden. Aber auch in verd.

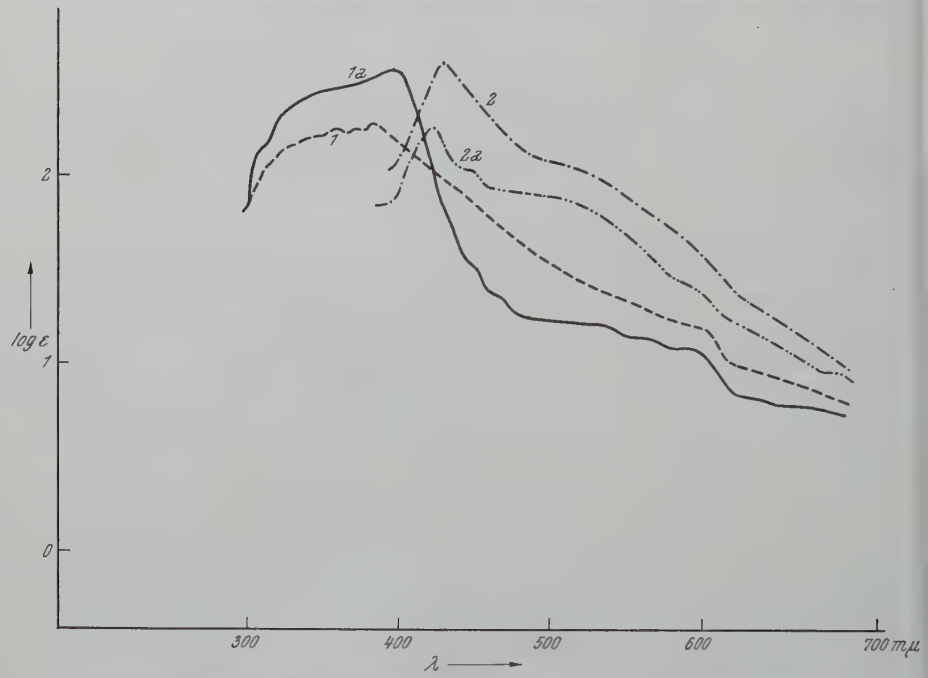


Abb. 5. Das Spektrum des $FeCl_3$ in Chlorbenzol und Nitrobenzol bei Gegenwart und in Abwesenheit von ungefähr äquivalenten Mengen $POCl_3$

1 $FeCl_3$ in Chlorbenzol
1a $FeCl_3 + POCl_3$, ~ 1:1 in Chlorbenzol
2 $FeCl_3$ in Nitrobenzol
2a $FeCl_3 + POCl_3$, ~ 1:1 in Nitrobenzol
Die Konzentrationen betragen $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ (1) und $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ (2)

Lösungen mit $c \sim 10^{-4}$ liegen Polymerionen in einem Verhältnis Ladung: Fe = 1:3 vor; erst bei noch höherer Verdünnung erfolgt Ionenbildung im erwarteten Ausmaß[5].

c) Beobachtungen über Oberflächenspannung und Viskosität lassen vor allem eindimensionale Polymerkörper vermuten.

Man muß also annehmen, daß in den roten $FeCl_3$-Lösungen die Koordinationszahl größer als 4 ist und gleichzeitig O-Koordination von $POCl_3$-Molekeln und Assoziation der $FeCl_3$-Einheiten untereinander vorliegt. Dieser Zustand wäre etwa durch ein Modell wiederzugeben, in dem die

[12] *E. Beckmann*, Z. physik. Chem. **46**, 864 (1903).
[13] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, unveröffentlicht.

$FeCl_3$-Ketten durch Cl-Brücken zusammengehalten werden und die noch freien Koordinationsplätze durch $POCl_3$-Molekeln abgesättigt sind.

Experimenteller Teil

Die Reinigung des Lösungsmittels[14], der Ausgangssubstanzen $FeCl_3$[5] und Et_4NCl[14] sowie die Darstellung der Lösungen[14, 15] und Füllung der Küvetten erfolgte wie früher beschrieben[2]. Die Darstellung und Reinigung einer Reihe anderer Substanzen, deren Messungen hier mitdiskutiert werden, wird an anderer Stelle beschrieben[16]. Die spektrophotometrischen Messungen wurden mit einem Beckman-Spektralphotometer DU mit Photomultiplikator durchgeführt.

Die Untersuchungen wurden teilweise durch die Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika unterstützt, wofür aufrichtig gedankt wird.

[14] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).
[15] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 425 (1959).
[16] *M. Baaz*, *V. Gutmann* und *L. Hübner*, J. Inorg. Nucl. Chem., im Druck.

Das amphotere Verhalten von Titan(IV)-chlorid in Phosphoroxychlorid*[1]

Von

M. Baaz, V. Gutmann und **M. Y. A. Talaat**

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 16. April 1960)

Konduktometrische und potentiometrische Titrationen zeigen, daß $TiCl_4$ in $POCl_3$ sowohl 2 Chloridionen aufnehmen als auch ein Chloridion abgeben kann. Die Existenz der Koordinationsformen $[TiCl_6]^{2-}$, $[TiCl_5]^-_{solv}$, $(TiCl_4)_{solv}$ und $[TiCl_3]^+_{solv}$ läßt sich nachweisen. Das Verhältnis von Donor- und Akzeptorstärke ist von der Konzentration abhängig; in verd. Lösungen ist $TiCl_4$ vor allem Donor, in konz. Lösungen Akzeptor.

Titan(IV)-chlorid ist in Phosphoroxychlorid mit gelber Farbe löslich. Aus den gelben übersättigten Lösungen fällt die Verbindung $TiCl_4 \cdot (POCl_3)_2$ grobkristallin aus[2, 3]. Diese hat die Struktur $Cl_4Ti(OPCl_3)_2$, wie aus röntgenographischen Untersuchungen[4] und Infrarotmessungen[5] hervorgeht. Außerdem ist die Verbindung $TiCl_4 \cdot POCl_3$[3, 6, 7] bekannt. Man erhält sie aus den äquivalenten Mengen der Komponenten in einem inerten Lösungsmittel, bei Überschuß von Phosphoroxychlorid bildet sich das Disolvat.

---

* Zugleich 21. Mitt. der Reihe: „Das Solvosystem Phosphoroxychlorid".

[1] 20. Mitt.: *M. Baaz, V. Gutmann* und *L. Hübner*, J. Inorg. Nucl. Chem., im Druck.

[2] *O. Ruff* und *R. Ipsen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1777 (1903).

[3] *W. L. Groeneveld, J. W. van Spronsen* und *H. W. Kouwenhoven*, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **72**, 950 (1953).

[4] *I. Lindqvist*, Private Mitteilung.

[5] *J. C. Sheldon* und *S. Y. Tyree*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2290 (1959).

[6] *R. Weber*, Pogg. Ann. **132** (**208**), 452 (1867).

[7] *I. Lindqvist*, Private Mitteilung.

Titan(IV)-chlorid ist ein mittelstarker Akzeptor. In konzentrierter Salzsäure liegt es wahrscheinlich als $[TiCl_6]^{--}$ vor[8–10]; Hexachlorotitanate[8, 11] lassen sich leicht darstellen. Andererseits waren bis vor kurzem keine Verbindungen bekannt, die aus Titan(IV)-chlorid durch Chloridionenabgabe hervorgehen. Neuerdings hat *Lindqvist* aus Phosphoroxychloridlösungen die Verbindung $TiCl_4 \cdot SbCl_5 \cdot (POCl_3)_3$ isoliert, die die Struktur $[TiCl_3 \cdot (OPCl_3)_3]^+[SbCl_6]^-$ besitzen dürfte[12]. Es sollte nun festgestellt werden, wie weit diese Tendenz zur Chloridionenabgabe und -aufnahme auch in verdünnten Phosphoroxychlorid-Lösungen vorhanden ist, und ob die erwähnten Komplexe auch in ihnen beständig sind.

Experimenteller Teil

$TiCl_4 \cdot (POCl_3)_2$. $TiCl_4$ wird in einer geschlossenen schlifffreien Glasapparatur zweimal über Cu destilliert, in der Trockenkammer in der 5fachen Menge $POCl_3$ gelöst und die ausgefallene Verbindung nach dem Dekantieren bei 5 Torr vom Solvens befreit. Bei allen folgenden Untersuchungen wurde die Verbindung an Stelle des flüssigen und sehr feuchtigkeitsempfindlichen $TiCl_4$ verwendet. Die Darstellung und Reinigung von $POCl_3$[13], Et_4NCl[13], $FeCl_3$[14] und $SbCl_5OPCl_3$[15] erfolgte wie früher beschrieben; ebenso die Darstellung der Lösungen[15] und die Durchführung der konduktometrischen[15] und potentiometrischen Titrationen[16].

Konduktometrische Titrationen

1. Die Titration von $TiCl_4$-Lösungen mit Et_4NCl ist gut reproduzierbar, der Kurvenverlauf ist linear und die Knickpunkte entsprechen den Molverhältnissen 1:1 und 1:2, ähnlich wie bei den Titrationen mit Tetramethylammoniumchlorid[17].

Bei Zugabe von Et_4NCl zu $TiCl_4$-Lösung steigt die Leitfähigkeit bis zum Molverhältnis 1:1 stark an und entspricht dort dem Wert einer Ionenverbindung. Bei weiterer Zugabe beginnt $(R_4N)_2TiCl_6$ auszufallen und die Leitfähigkeit sinkt wegen der Verminderung der Gesamtkonzentration ab. Beim Äquivalenzpunkt (Molverhältnis 1:2) ist die Fällung beendet, ein weiterer Zusatz von Et_4NCl bedingt wieder einen starken Anstieg der Leitfähigkeit (Abb. 1).

---

[8] *W. Fischer* und *W. Seidel*, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 367, 384 (1941).
[9] *W. v. Kowalevsky*, Z. anorg. allg. Chem. **25**, 189 (1900).
[10] *M. E. Rumpf*, C. r. acad. sci. Paris **202**, 1950 (1936); Ann. Chim. [11] **8**, 426 (1937).
[11] *A. Rosenheim* und *O. Schütte*, Z. anorg. allg. Chem. **26**, 239 (1901).
[12] *I. Lindqvist*, Private Mitteilung.
[13] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).
[14] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 729 (1959).
[15] *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 426 (1959).
[16] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957).
[17] *V. Gutmann*, Z. anorg. allg Chem. **270**, 179 (1952).

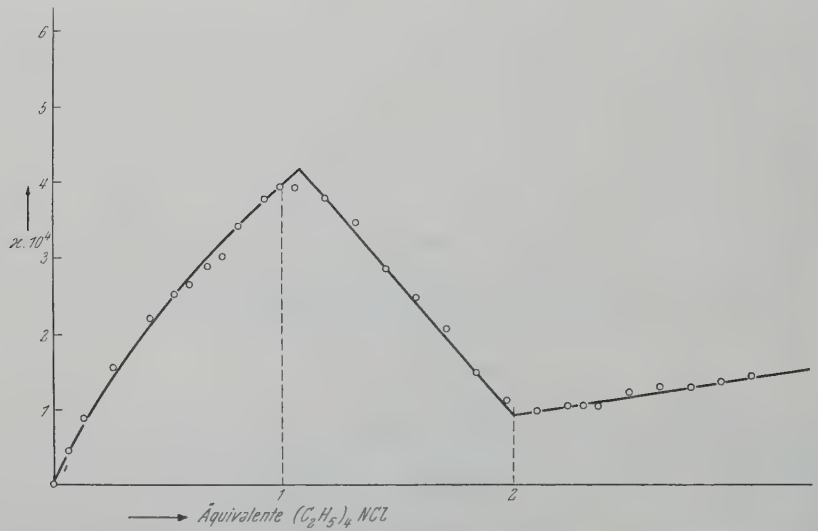


Abb. 1. Konduktometrische Titration von $TiCl_4$ mit $(C_2H_5)_4NCl$ in $POCl_3$ · ($c_{TiCl_4} \sim 2 \cdot 10^{-2}$, $c_{(C_2H_5)_4NCl} \sim 5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l)

Aus der Lösung der stark leitenden Ionenverbindung Et_4NCl fällt bei Zusatz einer Lösung von $TiCl_4$ in $POCl_3$ sofort $[(C_2H_5)_4N]_2TiCl_6$ aus. Die Fällung ist beim Äquivalenzpunkt (1:2) beendet; weiterer Zusatz von $TiCl_4$ führt zu Wiederauflösung des Niederschlages unter Bildung einer stark leitenden Verbindung. Die Leitfähigkeit steigt wieder an. Beim Punkt 1:1 ist die Lösung klar. Die Leitfähigkeit ist genau so groß wie die des Et_4NCl, entspricht also der einer Ionenverbindung. Sie bleibt auch bei weiterem Zusatz von Et_4NCl unverändert (Abb. 2). Dadurch ist die Bildung der Komplexe $[TiCl_5]^-_{solv}$ und $[TiCl_6]^{--}$ eindeutig gezeigt. Ersterer ist als 1,1-Elektrolyt $[Et_4N]^+[TiCl_5]^-_{solv}$ gut löslich und stark dissoziiert, letzterer als 2,1-Elektrolyt $[Et_4N^+]_2\,[TiCl_6]^{--}$ schwer löslich, wie es in einem Lösungsmittel mittlerer Di-

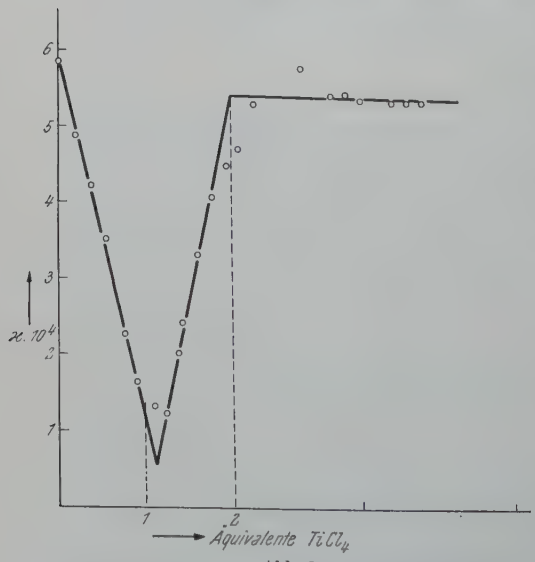


Abb. 2.
Konduktometrische Titration von $(C_2H_5)_4NCl$ mit $TiCl_4$ in $POCl_3$ · ($c_{(C_2H_5)_4NCl} \sim 5 \cdot 10^{-2}$, $c_{TiCl_4} \sim 1 \cdot 10^{-1}$ Mol/l)

elektrizitätskonstante zu erwarten ist. $TiCl_4$ kann also in $POCl_3$ je nach Angebot ein oder zwei Chloridionen aufnehmen.

2. Bei der Zugabe von Eisen(III)-chlorid zu einer Lösung von $TiCl_4$ in $POCl_3$ steigt die Leitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunkt 1:1 an und bleibt dann gleich; sie liegt zwischen der des $TiCl_4$ und des $FeCl_3$ ($\varkappa_{TiCl_4 \cdot FeCl_3} \sim 100\ \varkappa_{TiCl_4} \sim 0{,}7\ \varkappa_{FeCl_3}$; unter Berücksichtigung der Verdünnung auf das Doppelte durch die Titration ist, sofern man Λ

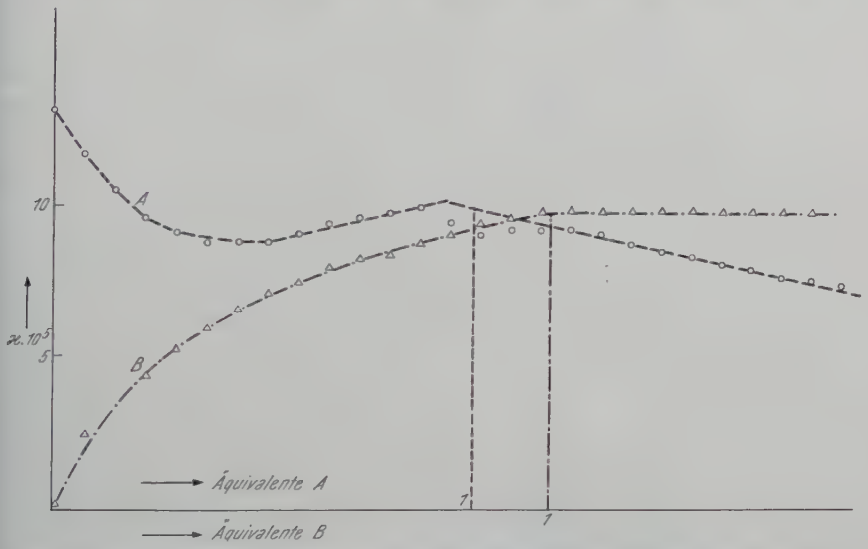


Abb. 3. Konduktometrische Titrationen von $FeCl_3$ mit $TiCl_4$ (A) und von $TiCl_4$ mit $FeCl_3$ (B) in $POCl_3$ ($c \sim 10^{-4}$ Mol/l)

näherungsweise als konstant ansieht, $\varkappa_{TiCl_4 \cdot FeCl_3} \sim 200\ \varkappa_{TiCl_4} \sim 1{,}4\ \varkappa_{FeCl_3}$). Bei Zusatz von $TiCl_4$ zu $FeCl_3$ fällt die Leitfähigkeit leicht ab, bleibt dann etwas konstant und fällt erst nach dem Äquivalenzpunkt wegen des Verdünnungseffektes wieder stärker ab (Abb. 3).

Aus diesen Ergebnissen folgt die Bildung einer Verbindung zwischen $TiCl_4$ und $FeCl_3$ im Verhältnis 1:1, die wahrscheinlich die Zusammensetzung $[TiCl_3]^+_{solv}\ [FeCl_4]^-$ besitzt. Nimmt man als Richtwert der Leitfähigkeit einer Ionenverbindung die des Et_4NCl (für $c = 5 \cdot 10^{-3}$ $\Lambda_{Et_4NCl} = 16$) an[13] und benützt für die Leitfähigkeit des $FeCl_3$[14] einen mittleren Wert von 10, so sollte $\varkappa$ der Verbindung $TiCl_4 \cdot FeCl_3$ im Falle eines reinen *Bjerrum*schen Gleichgewichtes etwa $1{,}6\ \varkappa_{FeCl_3}$ sein. Tatsächlich ist der Wert aber $1{,}4\ \varkappa_{FeCl_3}$. Daraus ergibt sich unter Vernachlässigung der Leitfähigkeit des durch Solvolyse entstandenen $TiCl_4$, daß bei der Konzentration $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l ungefähr 30% des Komplexes solvolysiert sind. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt man,

wenn man mit einer photometrischen Methode die Menge des im Gleichgewicht befindlichen $(FeCl_3)_{solv}$ neben $[FeCl_4]^-$ bestimmt[18]. Man erhält dort einen Solvolysegrad von $20^0/_0$ bei $c = 2 \cdot 10^{-2}$ in befriedigender Übereinstimmung unter Berücksichtigung des Konzentrations-

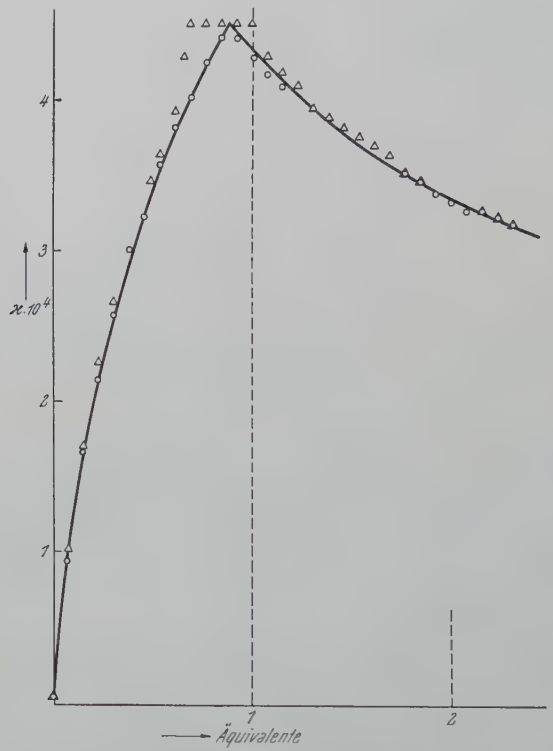


Abb. 4. Konduktometrische Titrationen von $TiCl_4$ mit $SbCl_5$ in $POCl_3$ • ($c \sim 10^{-1}$ Mol/l)

unterschiedes. Bei diesen Konzentrationen liegt in Phosphoroxychlorid das Solvolysegleichgewicht

$$[TiCl_3]^+[FeCl_4]^- \rightleftharpoons (TiCl_4)_{solv} + (FeCl_3)_{solv}$$

vor.

3. Die Titrationen mit Antimon(V)-chlorid-Lösungen sind weniger gut reproduzierbar, da sich die Ausgangslösungen selbst mit der Zeit ändern. Andererseits zeigen die Titrationskurven aber einen charakteristischen Verlauf. Sowohl bei der Zugabe von $SbCl_5$ zu $TiCl_4$-Lösungen (Abb. 4), als auch bei der Zugabe von $TiCl_4$ zu $SbCl_5$-Lösungen (Abb. 5) steigt die Leitfähigkeit bis zu einem Maximalwert an, der ungefähr

[18] Wird demnächst veröffentlicht.

beim Äquivalenzpunkt 1:1 liegt und eineinhalbmal größer ist, als die Leitfähigkeit des $SbCl_5$ bei dieser Konzentration. (Ausgangskonzentration $c \sim 10^{-1}$, nach Verdünnung durch die Titration $c \sim 5 \cdot 10^{-2}$). Dann sinkt sie in beiden Fällen wieder ab. Die Leitfähigkeit am Äquivalenzpunkt ist trotz der Verdünnung durch die Titration wesentlich größer als die der Ausgangslösungen, woraus sich die Bildung einer Ionenverbindung ergibt. Die bei den Äquivalenzpunkten der Titrationen gemessenen $\varkappa$-Werte von 4,5 bis $5{,}5 \cdot 10^{-4}$ ergeben bei der Konzentration von $5 \cdot 10^{-2}$ Werte für Λ zwischen 9 und 11. Die molare Leitfähigkeit des Et_4NCl als typische Ionenverbindung beträgt bei dieser Konzentration sogar noch etwas weniger. Daraus folgt das Vorliegen einer wenig solvolysierten Ionenverbindung, für die die Struktur $[Cl_3Ti(OPCl_3)_3]^+[SbCl_6]^-$ sehr wahrscheinlich ist.

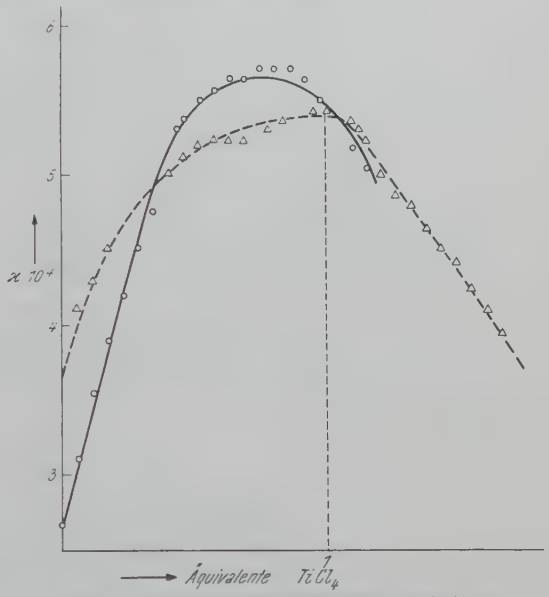


Abb. 5. Konduktometrische Titrationen von $SbCl_5$ mit $TiCl_4$ in $POCl_3$ ($c \sim 10^{-1}$ Mol/l)
○ frisch dargestellte Lösung
△ gealterte Lösung

Die konduktometrischen Titrationen mit Akzeptoren zeigen also, daß $TiCl_4$ in $POCl_3$-Lösungen an starke Akzeptoren ein Chloridion abgeben kann, doch läßt sich z. B. bei $FeCl_3$ als Akzeptor bereits Solvolyse des Komplexions $[TiCl_3]^+_{solv}$ nachweisen.

Potentiometrische Titrationen

Potentiometrische Titrationen mit $TiCl_4$ wurden bereits früher[16,19] in $POCl_3$ durchgeführt. Zusammen mit den jetzt gewonnenen Ergebnissen ergeben sich folgende Gesichtspunkte:

1. Die potentiometrischen Titrationen sind nur bei Konzentrationen oberhalb 10^{-2} Mol/l mit einer Genauigkeit von $\pm$ 50 mV reproduzierbar. Sie zeigen jedoch auch da nicht immer ausgeprägte Potentialsprünge, sondern mitunter nur einfachen Abfall. Immerhin folgt aus den Sprüngen

[19] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Mh. Chem. **89**, 724 (1958).

Tabelle 1. Ergebnisse potentiometrischer Titrationen von $TiCl_4$-Lösungen in $POCl_3$

Versuch	Vorgelegt c	Vorgelegt Lösung von	Titriert mit c	Titriert mit Lösung von	Sprung bei	Anfangs-Pot. (mV)	End-Pot. (mV)	Potentialänderung (mV)
1	~0,01	$TiCl_4$	~0,1	Et_4NCl	1:1	450	150	200
					1:2			
2	0,05	Et_4NCl	0,8	$TiCl_4$	1:1	650 —	100	550 —
					2:1	700		650
3	0,05	$TiCl_4$	0,2	$SbCl_5$	—	400 —	100	350 —
						550		450
4	0,02	$SbCl_5$	0,6	$TiCl_4$	—	250	100	150
5	0,1	$SbCl_5$	0,8	$TiCl_4$	1:1	100	50	50
6	0,06	$TiCl_4$	0,6	$FeCl_3$	1:1	550	100	450
7	0,06	$FeCl_3$	0,6	$TiCl_4$	1:1	400	150	250
8	~0,08	Et_4NCl	~1,0	$SbCl_5$	1:1	1200	400	800
9	0,02	$SbCl_5$	0,1	Et_4NCl	1:1	1000	200	800

die Existenz der Komplexe $[TiCl_6]^{--}$, $[TiCl_5]^{-}{}_{solv}$ und $[TiCl_3]^{+}{}_{solv}$ sowie aus dem Steilabfall zu Beginn der Titration die Existenz des Komplexes $(TiCl_4)_{solv}$ (Tab. 1).

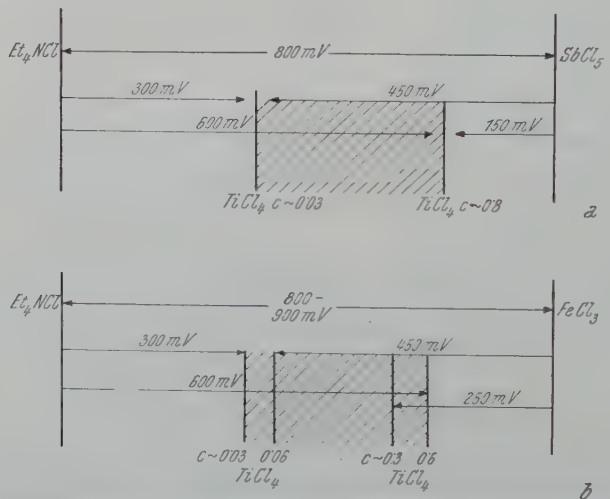


Abb. 6. Elektrische Potentialabstände zwischen $TiCl_4$-Lösungen verschiedener Konzentration und Lösungen von $(C_2H_5)_4NCl$, $SbCl_5$ und $FeCl_3$ in $POCl_3$

2. Der Vergleich der Potentialabstände (Anfangspotentiale gleichermaßen wie Sprunghöhe) zwischen Et_4NCl, $FeCl_3$, $SbCl_5$ einerseits und $TiCl_4$ andererseits in verschieden konzentrierten Lösungen (Vers. 1 und 2, 3, 4, und 5, 6 und 7) zeigt, das die Chloridionenaktivität des $TiCl_4$ in verd. Lösungen um Zehnerpotenzen größer ist als in konz.

Lösungen. Sie nimmt beim Verdünnen (das zeigt sich insbesonders beim Vergleich der Versuche 1 und 2) wesentlich stärker zu, als die des Et_4NCl, ist also nicht durch einfache Dissoziation, sondern durch chemische Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zu erklären. Dies ist ein weiterer Hinweis auf den Einfluß des Lösungsmittels auf die basische Funktion gelöster Chloride[1, 20, 21].

3. Vergleicht man die Potentialdifferenzen zwischen $TiCl_4$ und $SbCl_5$ und zwischen $TiCl_4$ und Et_4NCl (Abb. 6a) oder zwischen $TiCl_4$ und $FeCl_3$ und zwischen $TiCl_4$ und Et_4NCl (Abb. 6b), so erkennt man deutlich den amphoteren Charakter des $TiCl_4$. Bemerkenswert ist dabei, daß $TiCl_4$ in Abhängigkeit von der Konzentration einen relativ großen Bereich an Chloridionenaktivität überstreicht.

Die Untersuchungen wurden zum Teil durch die Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika unterstützt, wofür aufrichtig gedankt wird.

[20] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Angew. Chem. **71**, 57 (1959).
[21] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 121 (1959).

Eine neue Reaktion des Trichlormethyl-sulfenylchlorids

Von

V. Prey, E. Gutschik und **H. Berbalk**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 28. April 1960)

Eine neue Reaktion des Trichlormethyl-sulfenylchlorids wurde gefunden und der Reaktionsablauf als radikalischer Mechanismus wahrscheinlich gemacht.

Die Reaktion ist eine präparative Methode zur Darstellung von Hexachlordimethyldisulfid.

Die Einwirkung von Trichlormethyl-sulfenylchlorid (TMS) auf ketten- oder ringförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe ist noch nicht untersucht worden.

Wir erhitzten (TMS) mit Cyclohexan durch 24 Stunden am Rückflußkühler und konnten außer der Entwicklung von Spuren HCl keinerlei Reaktion beobachten.

Führten wir denselben Versuch unter Bestrahlung mit UV-Licht durch, so trat stürmische HCl-Entwicklung auf.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab, daß neben HCl (100% d. Th.), Cyclohexylchlorid (80% d. Th.), und Hexachlordimethyldisulfid (80% d. Th.) entstanden. Wenn man die zurückgebliebenen verharzten Produkte und die üblichen Destillationsverluste berücksichtigt, ergibt dies eine fast vollständige Erfassung der Umsetzung:

$$C_6H_{12} + 2\ ClSCCl_3 \rightarrow HCl + C_6H_{11}Cl + Cl_3CSSCCl_3.$$

Wir haben auch n-Hexan denselben Reaktionsbedingungen unterworfen und erhielten nach 12 Stunden ca. 40% HCl, 40% Summe aller n-Hexylchloride und 40% Hexachlordimethyldisulfid.

Auch hier führte stundenlanges Kochen von n-Hexan mit (TMS) zu keiner Reaktion; es konnten beide Stoffe durch Destillation fast quantitativ zurückgewonnen werden.

In einem U.S.P.[1] und einem D.B.P.[2] ist die Darstellung von Thiophosgen aus (TMS) und einem Kohlenwasserstoff (z. B. Benzol, Toluol, Xylol, Tetra- oder Dekahydronaphthalin) entweder bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder bei Temperaturen von 180—220° beschrieben. Wir wiederholten diese Versuche mit n-Hexan, (TMS) und Aluminiumchlorid unter Rückfluß bei 70° und konnten dabei neben etwas HCl-Entwicklung nur starke Verharzung beobachten. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab 90% n-Hexan und 86% (TMS); es fanden sich noch 1—2 g dunkelgefärbter Rückstand, aber keine Spur Thiophosgen. Wir erhitzten dann noch n-Hexan mit Aluminiumchlorid, wobei nach stundenlangem Kochen am Rückfluß n-Hexan quantitativ zurückgewonnen wurde. Auch (TMS) und Aluminiumchlorid ergaben nach stundenlangem Erhitzen am Wasserbad starke Verharzungen, aber kein Thiophosgen.

Die von uns gefundene Reaktion von (TMS) mit gesättigten Kohlenwasserstoffen unter Belichtung mit UV hat also mit den in den Patenten beschriebenen Reaktionen nichts zu tun und verläuft in anderer Richtung.

Wir haben schon in unserer ersten Mitteilung[3] vermutet, daß (TMS) unter gewissen Bedingungen (UV-Licht, Abwesenheit von Sauerstoff usw.) in einem radikalischen Reaktionsschema an Äthylendoppelbindungen angelagert wird.

Auch die vorliegende Reaktion kann nur mit einem radikalischen Reaktionsverlauf erklärt werden.

Wir möchten folgenden Mechanismus vorschlagen:

Reaktionsschema

0)	$ClSCCl_3 \xrightarrow{h\nu}$	$\cdot Cl + \cdot SCCl_3$	
a)	$RH + \cdot Cl \longrightarrow$	$HCl + \cdot R$	Startreaktion
b)	$R\cdot + ClSCCl_3 \longrightarrow$	$RCl + \cdot SCCl_3$	Kette
	$RH + \cdot SCCl_3 \longrightarrow$	$\cdot R + HSCCl_3$	
c)	$HSCCl_3 + ClSCCl_3 \longrightarrow$	$HCl + Cl_3CSSCCl_3$	
d)	$R\cdot + \cdot R \longrightarrow$	$R-R$	Abbruchreaktio-
	$Cl\cdot + \cdot Cl \longrightarrow$	$Cl-Cl$	nen
	$R\cdot + \cdot Cl \longrightarrow$	RCl	
	$R\cdot + \cdot SCCl_3 \longrightarrow$	$RSCCl_3$	
	$Cl\cdot + \cdot SCCl_3 \longrightarrow$	$ClSCCl_3$	
	$Cl_3CS\cdot + \cdot SCCl_3 \longrightarrow$	$Cl_3CSSCCl_3$	

Das dabei in 80% Ausbeute entstehende Hexachlordimethyldisulfid kann nur aus der Reaktion c) stammen, da die Abbruchreaktion unter d) keinesfalls so hohe Ausbeuten liefern kann.

[1] Sharples Chem. Inc., US. Pat. 2 668 853 (1954).
[2] Farbenfabriken Bayer, D. B. P. 853 162 (1952).
[3] *V. Prey* und *E. Gutschik*, Mh. Chem. **90**, 551 (1959).

Die Reaktion unter c) ist für (TMS) und Thiophenole bzw. Mercaptane in der Literatur[4] eingehend beschrieben und verläuft schon bei tiefer Temperatur rasch und mit ausgezeichneter Ausbeute.

Eine Aktivierung von Hexachlordimethyldisulfid durch UV-Licht unter Bildung von $\cdot SCCl_3$-Radikalen, die dann nach b) reagieren würden, kann nicht angenommen werden, obwohl dies für andere Disulfide in der Literatur[5] beschrieben wurde.

Eine Reaktion wie die folgende:

$CCl_3CSSCCl_3$	$\xrightarrow{h\nu}$	$2 \cdot SCCl_3$	Start
$RH + \cdot SCCl_3$	$\longrightarrow$	$HSCCl_3 + R\cdot$	Kette
$R\cdot + CCl_3CSSCCl_3$	$\longrightarrow$	$RSCCl_3 + \cdot SCCl_3$	

müßte zum völligen Verbrauch des Cyclohexans führen, während aus Versuch 1 hervorgeht, daß 50% Kohlenwasserstoff unumgesetzt bleiben. Außerdem müßte $RSCCl_3$ in erheblicher Menge (ca. 50%) entstehen, welches aber nicht gefunden werden konnte.

Die Umsetzung von (TMS) mit ring- oder kettenförmigen gesättigten Kohlenwasserstoffen unter UV-Licht stellt somit eine ausgezeichnete präparative Methode zur Darstellung von Hexachlordimethyldisulfid dar.

Dieses wurde erstmalig von *P. Klason*[6] bei der Einwirkung von Silberpulver auf (TMS) gefunden.

Experimenteller Teil

1. Je 1 Mol (TMS) (186 g) und Cyclohexan (84 g) wurden 24 Stdn. in einer Apparatur aus Uviolglas mit UV-Licht bestrahlt, während ein langsamer trockener sauerstoff-freier Stickstoffstrom durchgeleitet wurde.

Die abgespaltene HCl wurde in NaOH aufgenommen und argentometrisch bestimmt:

Nach 12 Stdn.	Reaktionszeit	0,38 Mol
„ 24 „	„	weitere 0,13 Mol
	insgesamt	0,51 Mol, das sind 100% der abspaltbaren HCl.

Das Reaktionsgemisch wurde dann über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert:

Bei 760 Torr	destillierten bei	82—84°	41 g	I
„ 13 „	„ „	37—38°	29,5 g	II
		38—40°	16,0 g	III
„ 11 „	„ „	40—125°	Spuren	
		125—129°	5 g	IV
		129—133°	119 g	V
	(fast alles bei 131,5°)			
		133—134°	4 g	VI

[4] *H. J. Backer* und *E. Westerhuis*, Rec. Trav. chim. Pays-bas **71**, 1065 (1952); *H. Lecher* und *F. Holschneider*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 755 (1924).

[5] *W. E. Lyons*, Nature [London] **162**, 1004 (1948); *M. S. Kharasch*, *W. Nudenberg* und *T. H. Meltzer*, J. org. Chem. **18**, 1233 (1953); *S. F. Birch*, *T. V. Cullum* und *R. A. Dean*, J. Inst. Petr. Technol. **39**, 206 (1953).

[6] *P. Klason*, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2376 (1887).

Frakt.	g	% d. Ausg.	% d. Theor.	Identifizierung gefunden	Identifizierung Literatur	Bezeichnung
I	41	48		$n_D^{20} = 1{,}4287$ Sdp. = 81°	$n_D^{20} = 1{,}4266$ Sdp. = 81°	Cyclohexan
II, III	45,5		78	$n_D^{20} = 1{,}4632$ Sdp. = 143°	$n_D^{20} = 1{,}4626$ Sdp. = 144°	Cyclohexyl-chlorid
IV	5					Zwischen-fraktion
V	119		79,5	$Sdp_{11} = 131{,}5$ $M = 300$ S = 21,1% Cl = 70,58%	$Sdp_{10} = 130$ $Sdp_{vak} = 135$ $M = 301$ S = 21,25% Cl = 70,77%	Hexachlor-dimethyl-disulfid
VI	4					Rückstand

2. Je 0,7 Mol (TMS) (130 g) und 0,7 Mol n-Hexan (60 g) wurden wie in Versuch 1 12 Stdn. mit UV-Licht bestrahlt und wie beschrieben aufgearbeitet. Es wurden 0,138 Mol, d. s. 38%, HCl gefunden.
Die Fraktionierung ergab

Bei 760 Torr	destillierten bei	68,5— 69°	32 g	I
„ 60 „	„ „	62 — 64°	15 g	II
		64 — 70°	24 g	III
		70 — 72°	51 g	IV
„ 9 „	„ „	—125°	5 g	V
		127 —128°	5 g	VI
		128 —130°	28 g	
		—131°	2 g	

Frakt.	g	% d. Ausg.	% d. Theor.	Identifizierung gefunden	Identifizierung Literatur	Bezeichnung
I	32	53		$n_D^{20} = 1{,}3752$	$n_D^{20} = 1{,}3748$	n-Hexan
II						
III IV	90					Chlorhexane und TMS
V						Zwischen-fraktion
IV	33		31,9	$Sdp_{11} = 131{,}5$ $M = 300$ S = 21,1% Cl = 70,58%	$Sdp_{10} = 130$ $Sdp_{vak} = 135$ $M = 301$ S = 21,25% Cl = 70,77%	Hexachlor-dimethyl-disulfid
VII	2					Rückstand

3. 0,2 Mol (TMS) (37,2 g) wurden 12 Stdn. mit UV-Licht bestrahlt. Nach Abdestillieren des (TMS) verblieb im Kolben nur ein winziger Tropfen als Rückstand. Es tritt keinerlei Reaktion ein.

4. Je 0,2 Mol (TMS) (37,2 g) und n-Hexan (17,2 g) wurden 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Destillation des Kolbeninhaltes ergab nur (TMS) und n-Hexan. Es tritt keine Reaktion ein.

5. Wie 4., jedoch unter Zugabe von 1 g Aluminiumchlorid. Es tritt schwache HCl-Entwicklung ein und starke Verharzung. Die Aufarbeitung des Kolbeninhaltes durch Destillation ergab 16 g n-Hexan und 32 g (TMS). Rückstand 1—2 g.

6. n-Hexan und Aluminiumchlorid unter Rückfluß erhitzt. Es tritt keinerlei Reaktion ein.

7. (TMS) und Aluminiumchlorid 3 Stdn. am Wasserbad erhitzt ergibt starke Verharzung.

Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten, 10. Mitt.:

Moleküldimensionen von Vinyon N

Von

J. Schurz, G. Warnecke und Th. Steiner*

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 8. April 1960)

Es werden Lichtstreuungsmessungen an Vinyon N in Dimethylformamid (DMF) beschrieben, sowie eine Methode, aus der Depolarisation der Streustrahlung die Anisotropie der Teilchen zu berechnen und ihren Einfluß auf die Auswertung der Lichtstreuungsmessungen zu eliminieren. Ferner werden Viskositätsmessungen nach dem Knäuelmodell sowie nach dem Ellipsoidmodell ausgewertet. Aus allen diesen Daten wird die Verknäuelung ermittelt, und es wird gefunden, daß das Vinyon N-Molekül in DMF ein recht kompakter Knäuel ist mit der Persistenzlänge 27 Å und mit negativer Eigenanisotropie der Grundeinheit.

Einleitung

Vor längerer Zeit haben wir an Vinyon N in DMF (Dimethylformamid) osmometrische und viskosimetrische Messungen vorgenommen[1]. Kürzlich wurden auch Lichtstreuungsmessungen durchgeführt[2] und wir wollen nun in dieser Arbeit die erhaltenen Resultate benutzen, um die Moleküldimensionen zu ermitteln, wobei sich einige Besonderheiten für das Vinyon N-Molekül ergeben werden. Von anderen Arbeiten über diesen Gegenstand sind uns nur die Untersuchungen von *G. Prati*[3] bekanntgeworden, der an Lösungen dieser Substanz in Aceton osmometrische und auch

* South African Industrial Cellulose Corp., Umkomaas, Natal, Südafrika.

[1] *J. Schurz, Th. Steiner* und *H. Streitzig*, Makromol. Chem. **23**, 141 (1957).

[2] *G. Warnecke*, Diss. Univ. Graz 1959.

[3] *G. Prati*, Ric. Sci. **23**, 1975 (1953); Gazz. Chim. Ital. **85**, 757 (1955); Ann. Chim. [Roma] **47**, 40 (1957).

Sedimentationsmessungen durchführte. Er erhält folgende Werte: part. spezif. Volumen $V = 0{,}75$; Sed. Konst. $s_0 = 1{,}19 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0{,}66}$, Diff. Konst. $D_0 = 1{,}2 \cdot 10^3 \cdot M^{-0{,}4}$ und schließt daraus, daß es sich bei den Molekülen um kompakte Bälle handelt. Aus den osmotischen Messungen erhält er für die Konstanten der *Staudinger-Mark-Houwink-(StMH-)*-Gleichung $K = 3{,}8 \cdot 10^{-4}$ und $a = 0{,}68$. Wir erhielten für Aceton $K = 1 \cdot 10^{-4}$ und $a = 0{,}83$. Für die Uneinheitlichkeit des unfraktionierten Materials erhält er $M_v/M_n = 1{,}72$, was mit der Formel von *Flory* $M_v/M_n = |(1 + a) \cdot \Gamma(1 + a)|^{1/a}$ recht gut übereinstimmt. Wir finden für M_w/M_n wesentlich höhere Werte. Nach der obigen Formel ergäbe sich für unser a $M_v/M_n = 1{,}92$. Die Unterschiede zu unserer Arbeit dürften darauf zurückzuführen sein, daß *Prati* die Dynel-Stapelfaser untersuchte, wir jedoch den Rohstoff „Vinyon N resin". Bekanntlich ist aber die Faser in ihrer Herstellung mancher Nachbehandlung unterworfen, meist unter Anwendung von Hitze. Bei der Empfindlichkeit der Acrylderivate gegen Hitzebehandlung (Vernetzung, Abbau) ist der gefundene Unterschied durchaus erklärlich. Besonders auffällig ist z. B., daß für das unfraktionierte Produkt von *Prati* ein wesentlich niedrigeres osmotisches Molekulargewicht gefunden wurde als von uns (44700 gegen 74000); bei der Grenzviskositätszahl $[\eta]$ ist der Unterschied geringer (0,8 gegen 1,2). Es könnte sein, daß einerseits in *Pratis* Produkt ein gewisser Abbau erfolgte, andererseits auch eine Vernetzung; diese könnte erklären, warum sein a-Wert viel näher an dem Wert für undurchspülte Knäuel liegt als unserer. *Prati* hat seine M_v-Werte berechnet, nachdem er für die Fraktionen fand $M_v/M_n \sim 1$. Leider hat er keine direkten Messungen von M_w angegeben.

Als Moleküldimensionen pflegt man im allgemeinen ein Maß für die mittlere Ausdehnung des Moleküls anzugeben (D) sowie ein Maß für die Verknäuelungsfähigkeit. Aus Lichtstreuungsmessungen kann man zunächst jedenfalls ohne Einschränkung durch eine vorgegebene Molekülform den Gyrationsradius R angeben, der für *Gausss*che Knäuel mit dem mittleren quadratischen Endpunktsabstand zusammenhängt nach $R^2 = \bar{h}^2/6$. Den Wert $\sqrt{\bar{h}^2}$ (der für den Knäuel für D steht) kann man auch aus $[\eta]$ nach verschiedenen Viskositätstheorien berechnen. Als Maß für die Verknäuelungsfähigkeit geben wir die Persistenzlänge a an, die gleich dem halben statistischen Kettenelement A_m von *Kuhn* ist und die man aus dem mittleren Endpunktsabstand $\bar{h}^2$ und dem Molekulargewicht bzw. Polymerisationsgrad P berechnen kann nach:

$a = \bar{h}^2/2\,L$

$L =$ gestreckte Länge $= P \cdot l_0$.

In Amerika ist es üblich, hier die effektive Bindungslänge b anzugeben, die man erhält aus $\sqrt{\bar{h}^2} = b \cdot Z^{0{,}5}$, wobei Z die Zahl der Segmente (Bindungen,

Grundeinheiten) ist. Diese Größen wollen wir also in der vorliegenden Arbeit für Vinyon N in DMF ermitteln.

Lichtstreuungsmessungen

Die Messungen der Lichtstreuung wurden in einem Aminco-Gerät durchgeführt. An diesem Gerät traten einige Mängel auf, daher sind die Resultate nicht als besonders verläßlich zu bezeichnen. Das Brechungsinkrement für Vinyon N in DMF, $(n \cdot dn/dc)^2$ ergab sich zu $1{,}663 \cdot 10^{-2}$ für 4358 Å, zu $1{,}39 \cdot 10^{-2}$ für 5461 Å. Die Auswertung der Daten erfolgte nach der bekannten *Zimm*-Methode, wobei in manchen Fällen geradlinige Kurven erhalten wurden, meist aber gekrümmte. In Abb. 1 sind einige repräsentative Diagramme wiedergegeben. Der *Cabannes*-Faktor wurde berücksichtigt.

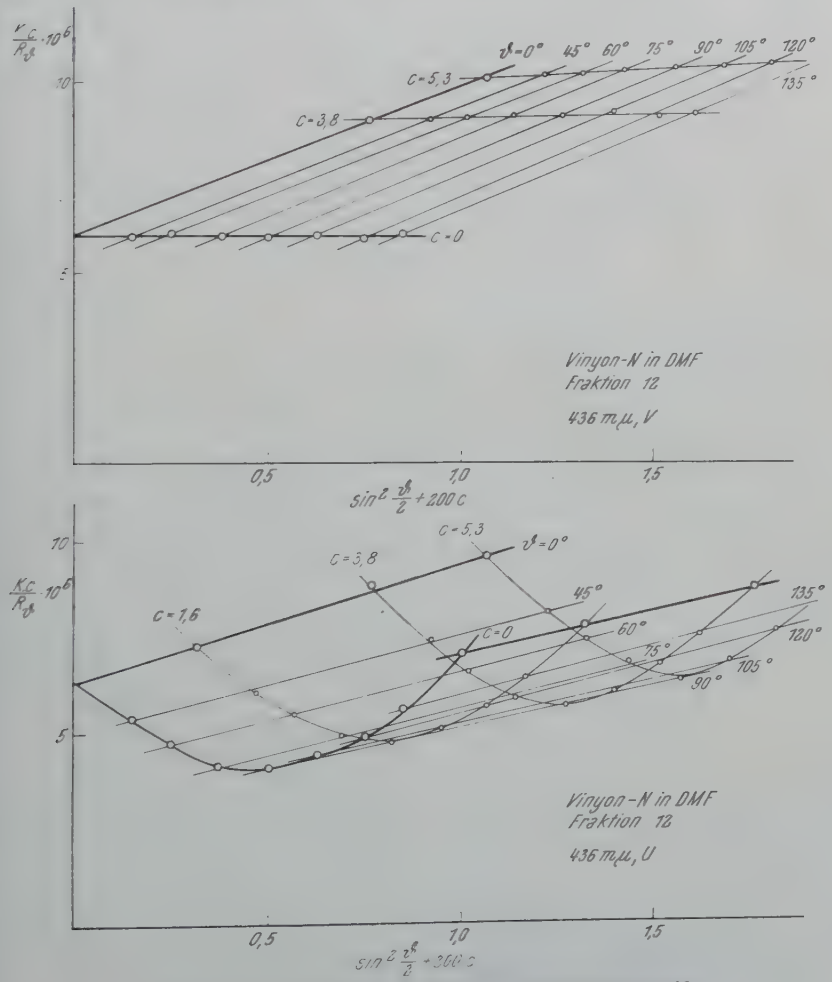


Abb. 1. *Zimm*-Diagramme von Vinyon N in Dimethylformamid

Naturgemäß erschien hier besonders die Ermittlung der Moleküldimension unsicher; sie wurde dennoch sowohl aus der Anfangssteigung der $c=0$-Kurve als auch aus der Asymmetrie (für Knäuel) durchgeführt. Gemessen wurde mit den beiden Wellenlängen 4350 und 5461 Å, und zwar meist mit unpolarisiertem und mit vertikal polarisiertem Primärlicht. Wenn man aus den Messungen, die beträchtliche Schwankungen aufweisen, die unplausiblen aussondert und die übrigen mittelt, so erhält man die in der folgenden Tabelle zusammengefaßten Werte. Die Daten für $[\eta]$ und M_{0sm} sind unserer früheren Arbeit entnommen.

Tabelle 1

Frakt.	$[\eta]$	M_{LSt}	M_{0sm}	$D = \sqrt{\overline{h^2}}$	M_{LSt}/M_{0sm}
6	1,64	330000	86000	850	3,85
10	1.09	185000	58000	500	3,2
12	0,82	167000	42000	470	4,0
13	0,74	160000	37000	1000?	4,3
15	0,54	90000	26000	750?	3,65
Unfrakt.	1,25	270000	74000	710	3,4

Einige Systemkonstanten: $m_0 = 115$, $l_0 = 5{,}04$ Å, $b_0 = 1{,}3$ Å, $Z = 4 \cdot P$,

$$n\,\overset{436}{\text{DMF}} = 1{,}441;\ \lambda\,\overset{436}{\text{DMF}} = 3300\ \text{Å}$$

m_0: Mol.-Gew. der Grundeinheit.
l_0: projizierte Länge der Grundeinheit.
b_0: Länge einer Bindung.
Z : Zahl der Bindungen.

Zunächst erscheint hier der Wert M_{LSt}/M_{0sm} jedenfalls zu groß. Er sollte den Wert 2, wie er aus der wahrscheinlichsten Verteilung erhalten wird, nicht wesentlich überschreiten. Trägt man D in doppeltlogarithmischer Darstellung gegen M auf (Abb. 2), so kann man durch die Punkte eine Gerade legen, deren Neigung zu 0,84 gefunden wird. (Die Punkte der Frakt. 13 und 15 fallen heraus.) Für *Gauss*sche Knäuel sollte die Neigung 0,5 sein; die Vergrößerung würde man interpretieren mit der einer anderen Statistik sowie Wirkung des ausgeschlossenen Volumens, das zu einer Aufweitung führt. Ferner kann man aus derselben Auftragung die effektive Bindungslänge b ermitteln, da $\sqrt{\overline{h^2}} = D = b \cdot Z^a$ mit $Z = 4P$. Sie ergibt sich zu $b = 0{,}08$ Å, während die theoretische Bindungslänge $b_0 = 1{,}3$ Å ist. Nun muß die effektive Bindungslänge stets größer

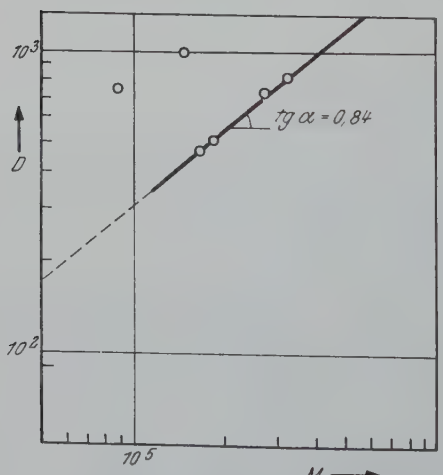


Abb. 2.
Die Knäueldimension D aus Lichtstreuungsmessungen als Funktion des Molekulargewichtes

sein als die theoretische, der erhaltene Wert für b ist also undiskutabel. Wir sehen jedenfalls, daß wir auf diese Daten nicht unsere Knäuelstatistik ohne weiteres anwenden dürfen.

Die Form der Lichtstreuungskurven läßt vermuten, daß hier eine bemerkbare Depolarisation auftritt. Die Messung zeigte auch tatsächlich, daß bei 90° eine merkliche Horizontalkomponente vorhanden war. Es galt also, diese Depolarisation zu erfassen, was auf dem nachfolgend beschrittenen Wege näherungsweise möglich war.

Die Ermittlung der Anisotropie aus der Depolarisation

Das Vorhandensein einer Depolarisation läßt schließen, daß wir es mit anisotropen Teilchen zu tun haben. *Horn*, *Benoit* und *Oster*[4] haben die einzelnen Komponenten für anisotrope Stäbchen berechnet. Wenn wir aus diesen Angaben die reziproke relative Streuintensität $1/P_\vartheta$ berechnen nach $P_\vartheta = V_v + H_h + 2H_v$, mit dem Polarisationsfaktor $(1 + \cos^2 \vartheta)$ multiplizieren und gegen $\sin^2 \vartheta/2$ auftragen, so erhalten wir in der Tat dieselbe Kurvenform wie bei unseren Messungen an Vinyon N. Das gab den Anlaß zum Versuch, aus den Streukurven die Anisotropie der Teilchen zu ermitteln (wie üblich bezeichnet der Großbuchstabe die Streulichtkomponente, der Index den Polarisationszustand des Primärlichtes; also z. B. H_u die Horizontalkomponente des Streulichtes bei unpolarisiertem Primärlicht).

Bei isotropen Teilchen müssen die Komponenten H_v und H_u Null sein. Sind die Teilchen anisotrop, so liegen die induzierten Dipole nicht mehr in der Richtung des eingestreuten Feldes, sondern sind um einen Winkel verdreht. Bei kleinen anisotropen Teilchen werden die Komponenten V_h, H_v und H_h alle in gleicher Größe auftreten, jedoch jedenfalls klein gegen V_v sein.

Bei isotropen, aber mit der Wellenlänge vergleichbaren Teilchen kann durch Quadrupolstreuung auch die horizontale Komponente in 90° gestreut werden. Sind diese Teilchen noch anisotrop, so addieren sich die Effekte, und die Komponente H_h wird beachtlich hoch werden. In unseren Lösungen spielt die Formanisotropie keine Rolle, da der Brechungsindexunterschied zwischen Molekül und Lösungsmittel klein ist; daher wird im wesentlichen die Eigenanisotropie der Moleküle bestimmend sein. Eine solche ist nach dem chemischen Bau des Vinyon N auch zu erwarten. Fassen wir das Gesagte zusammen, so ergibt sich:

Kleine isotrope Teilchen: $H_v = V_h = H_h = 0$; $V_v \neq 0$.
Kleine anisotrope Teilchen: $H_v = V_h = H_h \neq 0$, aber $< V_v$.
Große isotrope Teilchen: $H_v = V_h = 0$, $H_h \neq 0$.
Große anisotrope Teilchen: $H_h > H_v = V_h \neq 0$.

Für das Aminco-Gerät standen leider nicht genügend Behelfe zur Verfügung, so daß wir nur H_u, V_u und U_v, U_h messen konnten, die mit den obigen in bekannter Weise verknüpft sind.

Für den Knäuel geht die Anisotropie δ nach folgender Formel: $\delta^2 = \delta_0^2/N$, wobei N Reste mit der Anisotropie δ_0 angenommen werden. Für große N sollte sich also die Anisotropie herausmitteln, und der *Gauss*sche Knäuel

[4] *P. Horn*, *H. Benoit* und *G. Oster*, J. Chim. Phys. **48**, 530 (1951).

sollte keinerlei Anisotropie zeigen. Leider liegt eine Theorie der Lichtstreuung von anisotropen Teilchen nur für Stäbchen vor. Obwohl nun die Vinyon N-Lösungen sicher nicht den Stäbchen entsprechen, mußten wir diese Theorie anwenden. Um *Gauss*-Knäuel handelt es sich beim Vinyon N offenbar schon deshalb nicht, weil eine Anisotropie auftritt.

Der Weg, wie wir aus den Meßwerten die Anisotropie ermittelten, soll hier nur skizziert werden, eine genaue Beschreibung wird anderswo gegeben[2]. Wir betrachten also jedenfalls die Anisotropie $\delta = (\alpha - \beta)/(\alpha + 2\beta)$, wobei α die Längs-, β die Querpolarisierbarkeit angibt. Die genannte Theorie liefert nun für die Komponenten V_v, $H_h = V_h$ und H_h Ausdrücke, in denen als Parameter δ, L/λ' als Stäbchendimension und der Abbeugungswinkel ϑ vorkommen. Da wir mit unserem Instrument nicht alle Komponenten messen konnten, beschritten wir folgenden Weg. Zunächst wurde H_v als Funktion von ϑ für die Parameter δ und L/λ' berechnet. Als Grenzwert für sehr kleine Teilchen oder Winkel erhält man $H_v = 3/5\,\delta^2$, das wird für isotrope Stäbchen gleich 0. Ferner wird V_v gegen x ($x = 2\pi L/\lambda' \cdot \sin \vartheta/2$) mit δ als Parameter aufgetragen. Wieder erhält man als Grenzwert für $x \to 0$ $V_v = 1 + 4/5\delta^2$, also für $\delta = 0$ $V_v = 1$. Man erhält schließlich für jedes δ eine Kurvenschar mit ϑ als Parameter. Für sehr kleine Teilchen reduziert sich die gesamte Streuintensität zu dem Ausdruck:

$$P_\vartheta = 1 + 13/5 \cdot \delta^2 + (1 + 1/5 \cdot \delta^2) \cdot \cos^2 \vartheta.$$

Für $\delta = 0$ geht dieser Ausdruck in den bekannten Polarisationsfaktor über. Man ersieht daraus schon, daß bei der Extrapolation im *Zimm*-Diagramm ein falsches Molekulargewicht herauskommt, wenn man eine vorhandene Asymmetrie nicht beachtet; es muß nämlich das gefundene M noch durch den Faktor $(1 + 7/5 \cdot \delta^2)$ dividiert werden, wenn man die Moleküle als anisotrope Stäbchen betrachten darf.

Weiters wurde nun die Depolarisation $\rho_u = H_u/V_u$ (die allein wir messen konnten) in Abhängigkeit von L/λ' berechnet und aufgetragen. Man erhält für positives δ monoton fallende, für negatives δ monoton steigende Funktionen. Daraus kann man durch Messung bei zwei verschiedenen Wellenlängen bereits das Vorzeichen der Anisotropie feststellen. Für Vinyon N erhielten wir nach dieser Methode ein negatives δ, was auch durch Kurvenvergleich bestätigt wurde. Die Depolarisationswerte wurden stets auf $c = 0$ extrapoliert.

Für die Bestimmung der Anisotropie wurde nun zunächst der Quotient P der vertikal polarisierten Komponente und des gesamten Steulichtes bei 90° gebildet und in Abhängigkeit von der Teilchengröße aufgetragen. Er ist von der Teilchengröße fast unabhängig, die Werte bei beliebigem L/λ' unterscheiden sich wenig vom Grenzwert für $x \to 0$:

$$\lim_{x \to 0} P = \lim_{x \to 0} \frac{V_v + H_v}{V_v + H_h + 2H_v} = \frac{5 + 7\,\delta^2}{5 + 13\,\delta^2}$$

Somit kann δ aus den experimentellen Werten von P näherungsweise ermittelt werden. Nun kann man die Asymmetrie Z als Funktion von δ und L/λ' angeben.

Die erhaltenen Resultate sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Die Korrektur der Molekulargewichte macht, wie man sieht, sehr viel aus. Da nun unsere δ-Werte nicht sehr genau sind, wird man auch die korrigierten Molekulargewichte, wie sie in Tab. 2 in Spalte 4 enthalten

Tabelle 2

Frakt.	M_{osm}	δ	$M_{LSt.\,korr.}$	$D_{anis.\,St.}$	M_w/M_n
6	86000	— 0,78	220000	600	1,86
10	58000	— 0,54	130000	400	2,25
12	42000	— 1,0	70000	430	1,67
13	37000	— 1,1	60000	880	1,63
15	26000	— 1,0	37000	670	1,42
Unfrakt.	74000	— 0,26	200000	700	2,7

sind, mit Vorsicht betrachten müssen. Schließlich sind in Spalte 5 noch die Moleküldimensionen eingetragen, die man erhält, wenn man mit dem

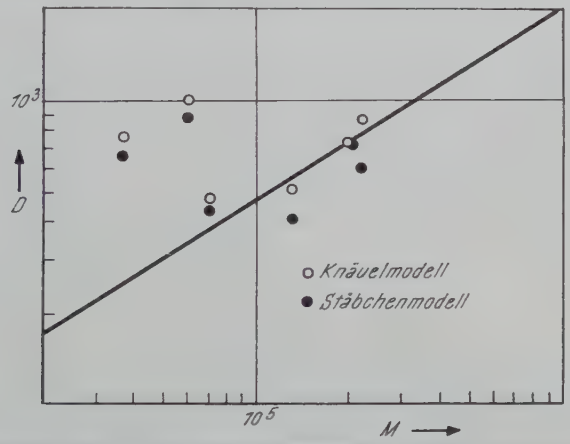


Abb. 3. Die Knäueldimension D aus Lichtstreuungsmessungen, nach Anbringung der Asymmetriekorrektur, als Funktion des Molekulargewichtes

Stäbchenmodell rechnet. Allerdings trifft das Stäbchenmodell sicher nicht zu und kann daher bestenfalls für die niedrigen Molekulargewichte als grobe Näherung gelten. Übrigens finden wir auch hier wieder, daß bei den Fraktionen 13 und 15 sehr große Moleküldimensionen erhalten werden, die von den gemessenen großen Unsymmetrien herrühren. Sie kommen schon in Bereiche, die der gestreckten Länge vergleichbar sind. In Abb. 3 haben wir nun wieder die Moleküldimensionen D aus Tab. 1 gegen die korrigierten Werte von M doppelt logarithmisch aufgetragen. Die Punkte streuen beträchtlich. Wir erhalten ein a von 0,62, also einen Wert, der vom *Gauss*schen Knäuel nicht weit entfernt ist. Für die effektive Bindungslänge b ergibt sich allerdings wiederum ein unbrauchbarer Wert, nämlich 0,08 Å. Das zeigt, daß zwar offenbar das Stäbchenmodell eine genügend brauchbare Näherung darstellt, um die Anisotropie abzuschätzen und damit das Molekulargewicht zu korrigieren, daß aber nun die für den Knäuel abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten nicht mehr zutreffen und daher die Er-

mittlung der Moleküldimensionen nicht mehr auf dem üblichen Wege möglich ist. Auch die Moleküldimensionen aus dem Stäbchenmodell ergeben Werte, denen man kein allzu großes Gewicht beimessen darf; sie sind in Abb. 3 eingetragen; wie man sieht, ist ihre Streuung so stark, daß man keine Gerade durchlegen kann.

Unvollständige Knäuel

Man weiß seit langem, daß sowohl das starre Stäbchen als auch der *Gauss*sche Knäuel Grenzformen sind und die wahren Gestalten der Knäuelmoleküle dazwischen liegen. Wir haben es also mit sogenannten unvollständigen oder nicht-*Gauss*schen Knäueln zu tun, bei denen die Statistik natürlich abgeändert erscheint.

Leider gibt es noch keine strenge Rechnung für diesen Fall. *Benoit* und *Doty*[5] weisen darauf hin, daß jedenfalls für alle Gestalten zunächst aus den Lichtstreuungskurven der Gyrationsradius R erhalten wird; das Problem ist also, aus ihm die Moleküldimension D (d. h. den quadratischen mittleren Endpunktsabstand $\sqrt{\bar{h}^2}$) zu ermitteln. Für die aliphatische Kette mit freier Rotation ergibt sich (*Eyring*sche Formel):

$$R^2 = b^2 \cdot \frac{N}{6} \cdot \frac{1+\alpha}{1-\alpha}$$

N: Zahl der Glieder von der Länge b

$\alpha = \cos(\pi - \varphi)$: Winkel eines Gliedes mit der Verlängerung des Vorigen

φ: Valenzwinkel

woraus man als Grenzwert für den *Gauss*schen Knäuel erhält: $R^2 = \bar{h}^2/6$. Mit dem Persistenzmodell (a: Persistenzlänge):

$$\bar{h}^2 = 2\,L\,a - 2\,a^2\,(1 - 1^{-(L/a)}) = 2\,L\,a - 2\,a^2 + 2\,a^2\,e^{-(L/a)}$$

$$\text{oder mit } x = L/a\text{: } \bar{h}^2/a = 2\,x - 2\,(1 - e^{-x})$$

Daraus kann man R ausrechnen: $R^2/a^2 = (x/3) - 1 + (2/x) - (2/x^2) \cdot (1 - e^{-x})$. Untersucht man Proben von verschiedenem Polymerisationsgrad, so kann man bei hohen Werten von P, bei denen *Gauss*sches Verhalten herrscht, einen konstanten Endwert von R, nämlich R_0 bestimmen. Bildet man nun den Quotienten aus den Gyrationsradien bei niedrigem P und dem für *Gauss*sche Knäuel, also R^2/R_0^2, so wird dies eine Funktion von N bzw. P sein, dergestalt, daß es von Werten unter 1 im nicht *Gauss*schen Gebiet bis zu 1 im *Gauss*schen Gebiet ansteigt. Man kann hier also prüfen, wann die *Gauss*sche Statistik erfüllt ist. Für Cellulosenitrat ist dies nach Messungen von *Doty* et al. bei $P \sim 500$ der Fall.

Peterlin[6] hat auf der Basis einer Arbeit von *Kratky* und *Porod*[7] theoretische Streukurven für unvollständige Knäuel berechnet, indem er die Persistenzlänge in die Streuformel einführte. Er erhält somit Streukurven,

[5] *H. Benoit* und *P. Doty*, J. Phys. Chem. **57**, 958 (1953).

[6] *F. Peterlin*, J. Polym. Sci. **10**, 425 (1953); Makrom. Chem. **9**, 244 (1953); Coll. Czech. Chem. Comm. Sonderheft „Internat. Sympos. Macromol. Chem." **22**, 84 (1957).

[7] *O. Kratky* und *G. Porod*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **68**, 1106 (1949).

die gegenüber denen für *Gauss*sche Knäuel eine Krümmung nach unten aufweisen; sie liegen zwischen den Grenzfällen des Stäbchens ($a = \infty$, $\beta = 180 -$ Valenzwinkel $= 0$) und des Knäuels mit Irrflugstatistik ($\beta = 90$, $\cos\beta = 0$, $a = b$ wenn $a = b\,(1 - \cos\beta)$. Auch die Bestimmung der Moleküldimensionen aus der Asymmetrie wird modifiziert. Weiters weist *Peterlin* darauf hin, daß für die nicht-*Gauss*sche Statistik der Zusammenhang zwischen Moleküldimensionen und Zahl der Kettenglieder abweichend von der *Gauss*schen Statistik jedenfalls gefunden wird zu: $\bar{h}^2 = b_0^2 \cdot Z^{1+\varepsilon}$ wobei für *Gauss*sche Knäuel $\varepsilon = 0$. Damit wird der Zusammenhang zwischen Gyrationsradius und Moleküldimension

$$\bar{h}^2 = (2 + \varepsilon)\,(3 + \varepsilon)\,R^2,$$

was für den *Gauss*schen Fall mit $\varepsilon = 0$ wieder in $\bar{h}^2 = 6\,R^2$ übergeht.

Ferner wäre noch darauf hinzuweisen, daß auch der Effekt des ausgeschlossenen Volumens den Zusammenhang zwischen D und Z verändert. Diesen Effekt, der übrigens auch für große Z-Werte auftritt, kann zunächst erfaßt werden dadurch, daß man an der rechten Seite einen Korrekturfaktor anbringt nach[5]:

$$\bar{h}^2 = b^2 \cdot Z\,(1 + kZ^{0,5}) \text{ bzw. } R^2 = (Z\,b^2/6)\,(1 + 24/35 \cdot kN^{0,5})$$

wobei k eine Konstante ist, die 0 oder positiv sein kann. *Wall* und Mitarbeiter[8] haben unter Vereinfachungen Werte für $\bar{h}^2$ als Funktion von Z berechnet unter Berücksichtigung des ausgeschlossenen Volumens. Für 800 Schritte (n) erhielten sie die Beziehungen

$$\bar{h}^2 = 0{,}8 \cdot n^{1,5} \text{ (2-dimensional) und}$$
$$\bar{h}^2 = 1{,}4 \cdot n^{1,18} \text{ (3-dimensional)}$$

Wir müßten nun jedenfalls zunächst versuchen, für Vinyon N voraussetzungsfrei den Gyrationsradius R zu ermitteln. Das geschieht entweder aus der Neigung der $c = 0$-Linie in einer Auftragung von $1/P_\vartheta$ gegen $\sin^2\vartheta/2$ (*Zimm*-Diagramm), oder aus der Anfangssteigerung der *Guinier*-Auftragung, also $\ln P_\vartheta$ gegen $\sin^2\vartheta/2$. Die entsprechenden Formeln lauten:

Anfangsneigung *(Guinier)* $= K \cdot R^2$ mit $K = (16\,\pi^2)/(3\,\lambda'^2)$
Anfangsneigung *(Zimm)* $= (K \cdot R^2)/M$

In der *Zimm*-Auftragung tritt noch das Molekulargewicht auf, da hier Absolutintensitäten betrachtet werden, während es sich bei der *Guinier*-Auftragung um relative Werte handelt.

Wenn wir nun für Vinyon N diese Auftrangug ausprobieren, so sehen wir, daß die Winkelabhängigkeit der $c = 0$-Linie so gering ist, daß meist keine Neigungskonstante bestimmt werden kann. Für die unfraktionierte Probe *Z. P.* ergab die Darstellung in der von *Peterlin* vorgeschlagenen Weise als $1/P$ gegen $\log \sin^2\vartheta/2$ eine Kurve mit so schwacher Neigung, daß sie mit keiner der theoretischen Streukurven verglichen werden konnte.

[8] *F. T. Wall* und *J. J. Erpenbeck*, J. Chem. Phys. **26**, 1742 (1957); **27**, 186 (1957); **30**, 634 (1959). Vgl. auch *J. Hermans jr.*, Diss. Univ. Leiden 1958.

Dies läßt darauf schließen, daß es sich hier um sehr kleine Teilchen handelt, denn bekanntlich tritt bei solchen keine Interferenz und damit keine Winkelabhängigkeit der Streuung auf. Immerhin sollte dies erst der Fall sein, wenn die Teilchendimension etwa 1/20 bis 1/10 der Wellenlänge ist. Für $\lambda = 4360$ Å, also λ' in DMF $= 3300$ Å, sollten also die Teilchen maximal 330 Å Teilchendimension haben.. In diesen Lichte erscheinen nun natürlich auch die gemessenen Asymmetrien zu groß und müssen als fraglich gelten. Die D-Werte, die wir daraus berechnet haben, dürften daher nicht unbedingt signifikant sein. Wir werden noch andere Methoden heranziehen müssen, um zu Aussagen über die Teilchendimensionen zu kommen.

Viskosität und Molekulargewicht

Wir können nun versuchen, aus den Meßwerten für M_{LSt} die *StMH*-Gleichung aufzustellen. In Abb. 4 ist die log $[\eta]$/log M-Darstellung auf-

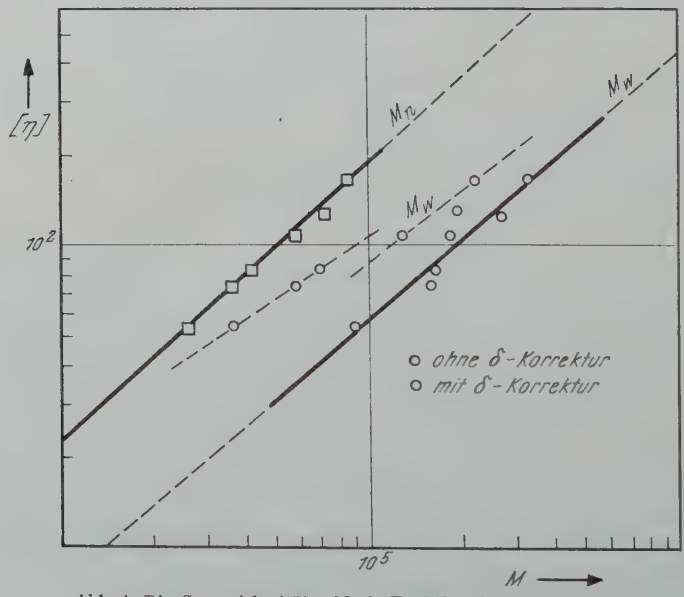


Abb. 4. Die Grenzviskositätszahl als Funktion des Molekulargewichtes

getragen. Zunächst sehen wir, daß die Werte für M_{LSt} aus Tab. 1 sich recht gut durch eine Gerade darstellen lassen, deren Konstanten sind: $a = 0{,}87$ und $K = 7{,}7 \cdot 10^{-6}$. Im Vergleich zu den Konstanten, die wir aus osmotischen Messungen erhielten, nämlich $a = 0{,}92$ und $K = 3 \cdot \cdot 8 \cdot 10^{-5}$ (die Werte sind in Abb. 4 ebenfalls eingezeichnet), erscheinen hier vor allem die M-Werte viel zu groß, wie man auch aus den Zahlen für M_w/M_n in Tab. 1 sieht, die bis zu 4 ansteigen, während die wahrscheinlichste Verteilung maximal 2 erlaubt. Tragen wir in Abb. 4 die Werte

auf, wie wir sie nach Korrektur für die Depolarisation erhielten, so erhalten wir nun M-Werte vernünftiger Größenordnung, doch können die Punkte nicht mehr durch eine Gerade dargestellt werden, vielmehr hat man den Eindruck, daß 2 verschiedene Gerade nötig sind, um den Verlauf darzustellen. Der Meßpunkt für die unfraktionierte Probe liegt deutlich zu nieder. Dagegen sieht man nun im Verhältnis M_w/M_n aus Tab. 2 deutlich, wie die unfraktionierte Probe sehr uneinheitlich ($M_w/M_n = 2{,}7$) ist, während — abgesehen von Frakt. 10 — die Werte der Fraktionen mit fallendem Molekulargewicht von 1.86 auf 1,42 abfallen, was durchaus der Erwartung entspricht. Nach der Formel von *Flory*: $M_v/M_n = [(1 + a) \cdot \Gamma(1 + a)]^{1/a}$ erhalten wir für die Frakt. 12—15 mit $a = 0{,}66$ für $M_v/M_n = 1{,}52$, für die Frakt. 6 und 10 mit $a = 0{,}75$, 1,89. Diese Werte stimmen mit den gemessenen für M_w/M_n einigermaßen überein. Jedenfalls muß man feststellen, daß die Lichtstreuungswerte zu sehr schwanken und mit zu großen Unsicherheiten behaftet sind — auch die Korrektur für die Depolarisation konnte dies nicht beseitigen, obwohl sie die M-Werte in die richtige Größe brachte — so daß die Aufstellung einer *StMH*-Gleichung nicht sinnvoll erscheint und wir nur die mit den osmotischen Werten geeichte als verläßlich betrachten können.

Moleküldimensionen aus der Viskosität

Da nach all dem Gesagten keine Sicherheit besteht über das Modell, das wir den Vinyon N-Molekülen zugrundelegen müssen, werden wir die Auswertung der Viskositätsdaten sowohl nach dem bestehenden Theorien für Knäuel, als auch für starre Ellipsoide durchführen.

Auswertung nach dem Knäuelmodell

Wir haben unsere Viskositätsmessungen nach drei Methoden ausgewertet, und zwar nach den bekannten Theorien von *Debye-Bueche*, *Flory-Fox* und *Kirkwood-Risemann-Peterlin*. Bekanntlich werden die Zusammenhänge angegeben:

$$[\eta] = \Phi(\sigma) \cdot 4\pi (\bar{h}^2)^{3/2} / 3M \qquad \textit{Debye-Bueche (DB)},$$

$$[\eta] = \Phi \cdot (\bar{h}^2)^{3/2} / M \qquad \textit{Flory-Fox (FF)},$$

$$\sqrt{\bar{h}^2} = 1{,}39 \cdot 10^{-8} (\operatorname{cotg} \alpha)^{1/3} \cdot M^{1/2} \qquad \textit{Kirkwood-Riseman-Peterlin (KRP)},$$

$$\text{mit } M/[\eta] = k + \alpha \cdot M^{1/2}$$

wobei $\Phi(\sigma)$ die hydrodynamische Widerstandsfunktion nach *DB* ist, die als Funktion von a (der *StMG*-Gleichung) tabelliert vorliegt, während Φ die universelle Konstante nach *FF* darstellt. Es ergaben sich nach diesen Theorien die in Tab. 3 zusammengestellten Werte, wobei für die einzelnen Meßgrößen der obigen Formeln folgende Werte genommen wurden:

$\Phi(\sigma)$ nach *DB*: 0,28 für DMF, 0,62 für Aceton.
Φ nach *FF*: $2{,}1 \cdot 10^{23}$.
α nach *KRP*: 1,42 für DMF, 0,83 für Aceton.

Tabelle 3. $\sqrt{\overline{h^{-2}}}$

M_n	$[\eta]$ g/ml	*DB*		*FF*		*KRP*	
		DMF	Acet.	DMF	Acet.	DMF	Acet.
100000	181	248	171	442	396	487	410
82000	150	219	152	388	350	448	374
52000	100	164	115	291	265	355	299
16000	038	80	55	142	129	197	165
74000	125	199	145	345	330	418	351

Wie man sieht, sind die Werte für Aceton stets kleiner; also ist jedenfalls in Aceton das Molekül stärker verknäuelt oder, hydrodynamisch gesprochen, weniger durchströmt. Ferner bemerkt man, daß die Werte nach *DB* wesentlich kleiner sind als die nach den anderen Theorien. Das ist auch verständlich, denn sowohl aus der Theorie selbst als auch aus ihrer Anwendung weiß man, daß die *DB*-Theorie vernünftige Resultate gibt für recht wenig durchströmte Knäuel, bei denen das a der *StMH*-Gleichung nahe an 0,5 ist, jedoch zu kleine Werte für die Moleküldimension liefert, wenn sich die Moleküle dem frei durchströmten Knäuel nähern, also a gegen 1 geht. Nun fanden wir für Vinyon N das a ziemlich hoch, und daher fallen die $\sqrt{\overline{h^2}}$-Werte nach *DB* auch so niedrig aus. In Abb. 5 haben wir die so berechneten $\sqrt{\overline{h^2}}$-Werte für DMF gegen M in doppelt logarithmischer Darstellung aufgetragen; die Steigungskonstanten sind stets größer als 0,5, und zwar für die *DB*- und *FF*-Theorie 0,64, für die *KRP*-Theorie 0,53. Doch kann man diesen Werten wohl nicht sehr viel Gewicht beimessen, da ja schon in den verwendeten Viskositätstheorien Annahmen über die Knäuelstatistik im Sinne einer *Gauss*-Statistik stecken.

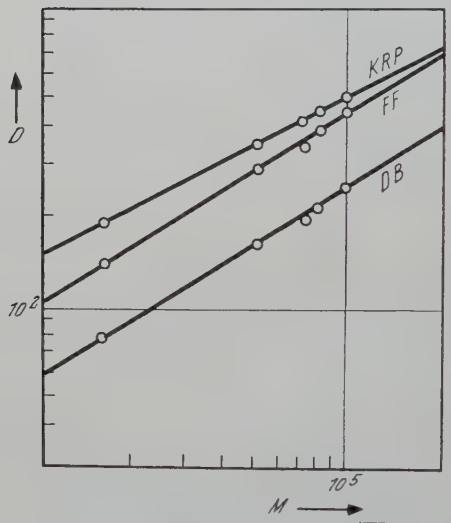


Abb. 5. Die Knäueldimension D $(=\sqrt{\overline{h^2}})$, aus der Grenzviskositätszahl berechnet, als Funktion des Molekulargewichtes

Auswertung nach dem Ellipsoidmodell

Für diese Auswertung verwenden wir die von *Simha* angegebene Formel für die Grenzviskositätszahl von starren Rotationsellipsoiden als Funktion des Achsenverhältnisses f:

$$[\eta]_v = \frac{f^2}{15\,(\ln 2f - 3/2)} + \frac{f^2}{5\,(\ln 2f - 1/2)} + \frac{14}{15}.$$

Der Wert von $[\eta]_v$ ist hier bezogen auf die Volumskonzentration; um ihn zu erhalten, müssen wir unser übliches $[\eta]$ (in g/ml) noch durch das partielle spezifische Volumen des Gelösten $\bar{V}_2$ dividieren: $[\eta]_v = [\eta]/\bar{V}_2$. Der Wert von $\bar{V}_2$ errechnet sich aus Dichtemessungen bei den verwendeten niedrigen Konzentrationen zu 0,69. Nun können wir aus der in Kurvenform vorliegenden Gleichung nach *Simha* die zu unseren gemessenen $[\eta]$-Werten gehörigen Achsenverhältnisse f ablesen und hierauf wiederum aus diesen und dem aus $\bar{V}_2$ und M_n bekannten Volumen eines Moleküls die Molekülausdehnung, also hier die längere Achse a des Rotations-Ellipsoides, berechnen nach $V = (4\,\pi/3) \cdot a^3/f^2$. Wieder sind die Werte dafür in Tab. 4 zusammengefaßt. Die Länge des Ellipsoides $L_{\text{Ell.}}$ ist $2\,a$; L ist die gestreckte Länge.

Tabelle 4

M_n	$[\eta]$ (g/ml)	f	a (Å)	$L_{\text{Ell.}} = 2\,a$ (Å)	L (Å)
100000	181	63	477	954	4370
82000	150	55	410	820	3590
52000	100	44	300	600	2280
16000	38	22	130	260	700
74000	125	51	375	750	3340

$[\eta]_v = [\eta]/\bar{V}_2$ mit $\bar{V}_2 = 0{,}69$. Die Werte von f sind aus den Kurven von *Simha* entnommen, wie sie in *Stuart*[9] wiedergegeben sind. Leider ist dort gerade für unseren Bereich der Maßstab sehr ungünstig, so daß infolge mangelnder Ablesegenauigkeit die f-Werte mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind. Es ist zwar zu bedenken, daß die so erhaltenen $L_{\text{Ell.}}$-Werte Zahlenmittel sind, während aus Viskositätsmessungen das Viskositätsmittel resultiert, doch würden selbst bei Verwendung des Gewichtsmittels des Molekulargewichtes unter Annahme der Beziehung $M_w/M_n = 2$ die Zahlen für L nur um den Faktor 1,26 vergrößert. Ein Vergleich mit den Werten der Tab. 3 zeigt nun, daß die $L_{\text{Ell.}}$-Werte aus dem Ellipsoidmodell um etwa das Zweifache zu groß sind. Erstaunlicherweise ergibt sich jedoch beim Vergleich mit den Lichtstreuungsdaten aus Tab. 1 recht gute Übereinstimmung, was wir jedoch in Anbetracht der Unsicherheiten in den D-Werten aus Tab. 1 nicht allzu wichtig nehmen dürfen. Immerhin sind aber die gestreckten Längen L, die in Tab. 4 miteingezeichnet sind, immer noch etwa um das Vierfache höher als die $L_{\text{Ell.}}$-Werte.

Der Verknäuelungsgrad

Wir wollen den Verknäuelungsgrad als Persistenzlänge a angeben, die wir in allen Fällen formal berechnen als $a = \bar{h}^2/2 \cdot L$. Diese Formel gilt streng nur für den *Gauss*schen Knäuel mit großer Gliederzahl; wo diese Bedingungen nicht mehr erfüllt sind, gibt uns unser a also die Verknäuelung des *Gauss*schen Knäuels mit gleichen $\bar{h}^2$- und L-Werten an. Zunächst rechnen wir aus den Lichtstreuungsmessungen mit und ohne

[9] *H. A. Stuart*, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. II., S. 540.

Anisotropie-Korrektur das a aus, wobei wir L aus den osmotischen Molekulargewichten berechnen ($L = P \cdot l_0$, $P = M/m_0$, $m_0 = 115$, $l_0 = 5{,}04$ Å). Wir erhalten so die Daten der Tab. 5 (alle Angaben in Å):

Tabelle 5

M_n	L	$\bar{h}^2_{Kn}$	a_{Kn}	h^2St, korr.	a_{St}
86000	3780	$7{,}21 \cdot 10^5$	95	$3{,}6 \cdot 10^5$	47,5
58000	2540	$2{,}5 \cdot 10^5$	49,5	$1{,}6 \cdot 10^5$	31
42000	1840	$2{,}2 \cdot 10^5$	60	$1{,}85 \cdot 10^5$	49,5
26000	1140	$5{,}62 \cdot 10^5$	248	$4{,}5 \cdot 10^5$	186
74000	3240	$5{,}01 \cdot 10^5$	77,5	$4{,}9 \cdot 10^5$	50,6

Nun sind aber diese Zahlen noch insofern falsch, als wir die Mittelwertbildung nicht beachtet haben. Wir erhalten nämlich bei den Lichtstreuungsmessungen für das Molekulargewicht das Gewichtsmittel M_w, für den Gyrationsradius und daher auch für die Moleküldimension $\sqrt{\bar{h}^2}$ jedoch das z-Mittel $\sqrt{\bar{h}^2_z}$; die mitverwendeten osmotischen Molekulargewichte dagegen sind Zahlenmittel M_n. Um die Verknäuelung auszurechnen, müssen wir uns daher in der Beziehung $a = \bar{h}^2/2\,L$ auf die gleichen Mittelwerte beziehen. Wir erhalten eine Vorstellung über die Polydispersität unserer Proben, wenn wir die Molekulargewichte aus der Lichtstreuung und aus den osmotischen Messungen vergleichen, wobei wir natürlich die für die Anisotropie korrigierten verwenden müssen. Nehmen wir weiterhin an, daß das Verhältnis $M_z : M_w : M_n$ für unfraktionierte Polymere 3:2:1 ist, wie es sich aus der Rechnung für die wahrscheinlichste Verteilung ergibt, so können wir für unsere unfraktionierte Probe annehmen $M_z : M_n = 3:1$. Für die fraktionierten Proben fanden wir für M_w/M_n Werte um 1,7, wir werden daher für das Verhältnis M_z/M_n den Wert 2,8 annehmen dürfen. Berechnen wir nun mit diesen neuen M_z-Werten wiederum die gestreckten Längen L, und daraus die Persistenzlängen a, so erhalten wir folgende Zahlen (Tab. 6):

Tabelle 6

P_n	M_z/M_n	$\bar{h}^2_z$	L_z	a_{Kn}	a_{St}
748	2,8	$7{,}21 \cdot 10^5$	10550	34,2	17,1
504	2,8	$2{,}5 \cdot 10^5$	7100	17,6	11,3
365	2,8	$2{,}2 \cdot 10^5$	5000	22,0	19,0
226	2,8	$5{,}62 \cdot 10^5$	3190	8,0	70,5
644	3,0	$5{,}01 \cdot 10^5$	9080	27,6	27,0

Aus den Moleküldimensionen, die wir nach den verschiedenen Viskositätstheorien aus der Grenzviskositätszahl berechnen konnten, haben wir

ebenfalls die Persistenzlänge a ausgerechnet und in Tab. 7 die Werte nach *Kirkwood-Peterlin* sowie *Debye-Bueche* angeführt.

Tabelle 7

M_n	L	a_{KRP}	a_{DB}
100000	4370	27	14,1
82000	3590	28	13,3
52000	2280	28	11,8
16000	700	28	9,1
74000	3240	27,5	12,2

Fassen wir nun alle a-Werte zusammen (wobei wir den Wert für $M_n = 26000$ aus den Lichtstreuungsmessungen weglassen wollen, da er offensichtlich zu hoch ist, also auf einer Fehlmessung beruht) und nehmen von den Viskositätswerten die nach *KRP* berechneten, so erhalten wir folgende Werte (Tab. 8):

Tabelle 8

M_n	$a_{\mathrm{LSt,Kn}}$	$a_{\mathrm{LSt,St}}$	$a_{\mathrm{v,KRP}}$
100000			27
86000	34,2	17,1	
82000			28
58000	17,1	11,3	
52000			28
42000	22	19	
16000			28
74000	27,6	27	27,5
Mittel	25	18,6	27,7

Erstaunlich ist, daß nach allen drei Methoden für die unfraktionierte Probe ($M_n = 74000$) praktisch dieselben Persistenzlängen erhalten werden. Wenn wir aber die Mittelwerte betrachten und dabei den Werten, die wir aus der Lichtstreuung mit Anisotropie-Korrektur nach dem Stäbchenmodell erhielten, weniger Gewicht beimessen, so finden wir auch hier eine recht befriedigende Übereinstimmung, so daß wir im Mittel dem Vinyon N in DMF eine Persistenzlänge von 27 Å zuschreiben können. Doch ist diese Zahl mehr als formales Maß für die Verknäuelung zu betrachten (als Persistenzlänge eines idealen Ersatzknäuels), denn, wie der Vergleich zeigt, sind auch die aus dem Ellipsoidmodell gewonnenen Zahlen größenordnungsmäßig richtig (vgl. Tab. 1 und 4), und auch die Einführung des Stäbchenmodells in die Lichtstreuung erwies sich zwar als eine grobe, aber nicht sinnlose Näherung. Überdies können wir nichts aussagen über einen Gang von a mit dem Molekulargewicht, wie er bei so

kurzen Ketten bereits zu erwarten wäre; unsere Meßpunkte streuen so stark, daß wir bestenfalls einen Mittelwert für a ermitteln konnten. Als Unsicherheit bleibt immerhin noch bestehen, daß nach der Viskositätstheorie von *DB* wesentlich niedrigere Werte von a resultieren würden (etwa 12), die wiederum besser zur Auswertung der Lichtstreuungsmessung als anisotrope Stäbchen passen (a etwa 18 für die unfraktionierten Proben). Jedoch hat man doch den Eindruck, daß diese Methoden die weniger verläßlichen sind, so daß der Mittelwert von $a = 27$ Å vorzuziehen sein wird (dem entspricht eine effektive Bindungslänge von $b = 8{,}4$ Å nach $a = b^2/2\,b_0$; $b_0 = 1{,}3$ Å).

Dieser Wert paßt auch vernünftig zu den Zahlen, die man für die einzelnen Komponenten von Vinyon N erhielt. Für Polyacrylnitril in DMF wurde aus Viskositätsmessungen nach der Theorie von *Kirkwood-Riseman-Peterlin* ein $a = 25$ Å erhalten, für Polyvinylchlorid in Dioxan aus Viskositäts- und Strömungsdoppelbrechungsmessungen ein a von etwa 11—13 Å, und schließlich wurde für Polyvinylbromid nach der Röntgen-Kleinwinkelmethode direkt ein a von 10,9 Å gemessen.

Das Vinyon N-Molekül in Dimethylformamid ist also ein Knäuel, der recht kompakt und starr sowie gut durchspült ist. Die Persistenzlänge ist 27 Å, und die Grundeinheit hat eine negative Eigenanisotropie.

Den European Research Associates, Brüssel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Über ein kompetitives Substrat der Oxytocinase

(Kurze Mitteilung)

Von

E. Wintersberger, H. Tuppy und **E. Stoklaska**

Aus dem Institut für Biochemie und dem Institut für allgemeine und experimentelle Pathologie der Universität Wien

(Eingegangen am 4. Mai 1960)

L-Cystinyl-di-L-tyrosinamid, ein strukturell dem Oxytocin verwandtes, synthetisch erhaltenes Peptid, ist imstande, die oxytocin-inaktivierende Wirkung der im Blutserum schwangerer Frauen vorkommenden Oxytocinase zu hemmen. Da das Cystinyl-di-tyrosinamid selbst durch die Oxytocinase gespalten wird, ist seine Wirkung die eines kompetitiven Substrats.

Ergebnissen früherer Arbeiten[1-3] zufolge ist die im Blutserum schwangerer Frauen vorkommende Oxytocinase als ein proteolytisches Ferment mit der Spezifität einer Aminopeptidase anzusprechen. Dieses Enzym, das neuerdings weitgehend gereinigt worden ist[4], baut die Hypophysenhinterlappenhormone Oxytocin und Vasopressin sowie das synthetisch hergestellte Substrat L-Cystin-di-β-naphthylamid ab, hydrolysiert also — im Gegensatz zu anderen Aminopeptidasen — Cystinylpeptide.

Im folgenden wird über ein weiteres Substrat der Oxytocinase, L-Cystinyl-di-L-tyrosinamid, berichtet. Dieses ist dem Oxytocin insoferne strukturell ähnlich, als es dessen N-terminale Dipeptidgruppierung enthält. Ein solches Peptid sollte imstande sein, sowohl den Abbau des Oxytocins als auch die Spaltung von L-Cystin-di-β-naphthylamid durch

---

[1] *H. Tuppy* und *H. Nesvadba*, Mh. Chem. **88**, 977 (1957).

[2] *W. Müller-Hartburg*, *H. Nesvadba* und *H. Tuppy*, Arch. Gynäkol. **191**, 442 (1959).

[3] *E. Stoklaska* und *E. Wintersberger*, Arch. exper. Path. Pharmakol. **236**, 358 (1959).

[4] *H. Tuppy* und *E. Wintersberger*, Mh. Chem. **91**, in Vorber. (1960).

Oxytocinase kompetitiv zu hemmen. Dies wäre ein zusätzliches Argument für die Identität des Oxytocin inaktivierenden Enzyms mit der L-Cystin-di-β-naphthylamid spaltenden Aminopeptidase des Schwangerenserums. Darüber hinaus könnte einer Substanz, die es ermöglicht, den Oxytocinabbau zu hemmen, klinische Bedeutung zukommen.

Methodik

1. Synthese des L-Cystinyl-di-L-tyrosinamids

Die Peptidsynthese erfolgte aus Di-Carbobenzoxy-L-cystin und L-Tyrosinamid mittels N,N′-Dicyclohexyl-carbodiimid[5]. Die Decarbobenzoxylierung wurde nach *Ben-Ishai* und *Berger*[6] mit HBr/Eisessig durchgeführt.

a) Dicarbobenzoxy-L-cystinyl-di-L-tyrosinamid

1,0 g Di-carbobenzoxy-L-cystin und 0,72 g L-Tyrosinamid wurden in 8 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) gelöst und eine Lösung von 0,9 g N,N′-Dicyclohexylcarbodiimid in 2 ml THF unter gutem Umschütteln zugetropft. Unter Selbsterwärmung schied sich ein gallertiger Niederschlag ab. Nach Stehen über Nacht und Zusatz von 20 ml Essigsäureäthylester wurde das Reaktionsprodukt abgesaugt. Die Trennung des Di-carbobenzoxy-L-cystinyl-di-L-tyrosinamids vom Dicyclohexylharnstoff erfolgte durch Umkristallisieren aus siedendem Äthanol. Beim Abkühlen schied sich das Peptid ab, während der Harnstoff in Lösung blieb. Das abgesaugte Produkt wurde getrocknet. Ausb.: 1,0 g (60% d. Th.), Schmp. 226—228°.

$C_{40}H_{44}N_6O_{10}S_2$. Ber. C 57,68, H 5,32. Gef. C 57,58, H 5,60.

b) L-Cystinyl-di-L-tyrosinamid

1,0 g der fein gepulverten Carbobenzoxyverbindung wurde mit 10 ml HBr/Eisessig (38%) 1 Stde. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Während dieser Zeit trat klare Lösung ein. Das Hydrobromid wurde dann mit 75 ml absol. Äther ausgefällt, abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Anfänglich löste sich dieses Produkt gut in kaltem absol. Methanol und konnte aus dieser Lösung mit Äther in äußerst hygroskopischer Form wieder ausgefällt werden. Bei längerem Stehen in absol. methanol. Lösung fiel ein Großteil des Amids aus und konnte dann auch bei Siedehitze nicht mehr gelöst werden. Eine Reinigung gelang in diesem Fall durch Auskochen mit Methanol. Ausb.: 0,75 g (86 % d. Th.), Schmp. 259 bis 261° (Zers.). Für die Analyse wurde 5 Stdn. bei 100° getrocknet.

$C_{24}H_{34}O_6Br_2N_6S_2$. Ber. N 11,13, Br 22,00. Gef. N 11,26, Br 21,68.

2. Nachweis des Abbaues von L-Cystinyl-di-L-tyrosinamid durch Oxytocinase

0,5 mg Peptidamid wurden in 15 µl 0,1 m Triäthanolamin-puffer (pH 7,4) gelöst und 3 Stdn. mit 50 µl einer gereinigten Oxytocinaselösung[4] bei 37° inkubiert. Die Reaktion wurde durch Zusatz von 2 µl Essigsäure beendet, die Lösung auf einem Polythenstreifen zur Trockene gebracht, die Spaltprodukte in Wasser gelöst und auf Schleicher & Schüll-Papier Nr. 2043 a mit Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) chromatographiert.

---

[5] *J. C. Sheehan* und *G. P. Hess*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1067 (1955).
[6] *D. Ben-Ishai* und *A. Berger*, J. Org. Chem. **17**, 1564 (1952).

3. Hemmung der Spaltung von L-Cystin-di-ß-naphthylamid durch L-Cystinyl-di-L-tyrosinamid

Die proteolytische Aktivität eines Schwangerenserums gegenüber L-Cystin-di-ß-naphthylamid wurde in Gegenwart verschiedener Konzentrationen von L-Cystinyl-di-tyrosinamid durch kolorimetrische Bestimmung des bei der Spaltung freigesetzten ß-Naphthylamins ermittelt[1]. Die Konzentration des L-Cystin-di-ß-naphthylamids im Inkubationsgemisch war stets $0{,}46 \cdot 10^{-3}$ m.

4. Hemmung der Oxytocin-inaktivierung durch L-Cystinyl-di-L-tyrosinamid

Je 0,5 ml Schwangerenserum wurden mit einer Mischung von 2,0 ml 0,9proz. NaCl, 0,5 ml Phosphatpuffer (m/5, pH 7,4), 1,0 ml Oxytocinlösung (0,5 I. E.)* und 1,0 ml verschieden konzentrierter Lösungen von L-Cystinyl-di-L-tyrosinamid in 0,9proz. NaCl 50 Min. bei 37° inkubiert (1,0 ml des Inkubationsgemisches enthielt demnach zu Beginn der Enzymreaktion 0,1 I. E. Oxytocin). Die Beendigung der Enzymreaktion erfolgte durch Zusatz von 0,05 ml 2 n Essigsäure und 5 Min. langes Erhitzen im kochenden Wasserbad. Nach dem Neutralisieren und Abzentrifugieren des Proteinniederschlages wurden die verbliebenen Oxytocin-aktivitäten biologisch nach der Methode von *Holton*[7] an Uteri von Ratten im Proöstrus und Östrus (*Schneider* und *Stumpf*[8]) bestimmt.

5. Ferner wurde in Vorversuchen geprüft, ob

a) dem L-Cystinyl-di-L-tyrosinamid selbst eine oxytocische Wirkung zukommt,

b) L-Cystinyl-di-L-tyrosinamid die durch Oxytocin ausgelösten Kontraktionen des Uterus in irgendeiner Weise beeinflußt.

Diese Versuche wurden in der von *Magnus* für die Untersuchung isolierter Organe angegebenen Apparatur in der üblichen Weise vorgenommen.

Ergebnisse

1. Wie die papierchromatographischen Befunde zeigen, wird L-Cystinyl-di-L-tyrosinamid durch die Oxytocinase des Schwangerenserums in Cystin und Tyrosin bzw. Tyrosinamid gespalten und stellt demnach ein Substrat für dieses Enzym dar.

2. L-Cystinyl-di-L-tyrosinamid bewirkte auch in einer Konzentration von 0,003 mg/ml Badeflüssigkeit keine Kontraktionen eines Rattenuterus. Der gleiche Uterus zeigte bei einer Oxytocinkonzentration von 0,0002 I. E./ml deutliche Kontraktionen. Diese wurden weder durch eine vorherige noch eine gleichzeitige Zugabe von Cystinyl-di-tyrosinamid in die Badeflüssigkeit in ihrer Intensität beeinflußt. Cystinyl-di-tyrosinamid besitzt demnach weder eine oxytocische Wirksamkeit, noch

* „Orasthin" (10 I. E./ml) wurde mit 0,9proz. NaCl auf das 20fache verdünnt.

[7] *P. Holton*, Brit. J. Pharmacol. **3**, 328 (1948).

[8] *W. Schneider* und *C. Stumpf*, Arch. internat. Pharmacodyn. **94**, 406 (1953).

kommt ihm eine Hemmwirkung auf die durch Oxytocin ausgelösten Uteruskontraktionen zu.

3. L-Cystinyl-di-L-tyrosinamid setzt die Wirksamkeit der Oxytocinase sowohl gegenüber L-Cystin-di-β-naphthylamid als auch gegenüber Oxytocin herab. Tab. 1 zeigt die Verminderung der Oxytocinaseaktivität gegenüber dem Naphthylamid und Tab. 2 gegenüber Oxytocin bei Zusatz steigender Mengen von L-Cystinyl-di-L-tyrosinamid.

Tabelle 1. Kompetitive Hemmung der enzymatischen Spaltung von L-Cystin-di-β-naphthylamid

Verhältnis der molaren Konzentrationen von L-Cystinyl-di-L-tyrosinamid und L-Cystin-di-β-napthylamid im Reaktionsansatz	Freigesetztes β-Naphthylamin (in mg/100 ml Schwangerenserum/Stde.)	% Aktivität (bezogen auf die in Abwesenheit von L-Cystinyl-di-L-tyrosinamid ermittelte Aktivität)
0	1,69	100
0,25	1,48	88
1	0,90	53
2,5	0,32	19

Tabelle 2. Kompetitive Hemmung der enzymatischen Inaktivierung des Oxytocins

Verhältnis der molaren Konzentrationen von L-Cystinyl-di-L-tyrosinamid und Oxytocin im Reaktionsansatz	Nicht inaktiviertes Oxytocin (in I. E./ml)*	Abgebautes Oxytocin (in %)
0	0,01	90
1	0,02	80
10	0,03	70
100	0,08	20
1000	0,10	0

* Die Oxytocin-Aktivität des Inkubationsansatzes betrug zu Beginn der Inkubation 0,1 I. E./ml.

Die mit L-Cystin-di-β-naphthylamid als Substrat ermittelte Oxytocinaseaktivität des verwendeten Schwangerenserums (angegeben in mg freigesetztem β-Naphthylamins/100 ml Serum/Stde.) betrug ohne Zusatz von Cystinyl-di-tyrosinamid 1,69. Nach Zugabe von Cystinyl-di-tyrosinamid war die Freisetzung von β-Naphthylamin stark reduziert: so betrug sie in Anwesenheit äquimolarer Mengen von Cystin-di-β-naphthylamid und Cystinyl-di-tyrosinamid nur mehr 0,9, d. i. 53% (Tab. 1).

Ähnlich liegen die Verhältnisse bezüglich der Inaktivierung des Oxytocins. Auch diese wird durch Zusatz von Cystinyl-di-tyrosinamid zum Inkubationsgemisch gehemmt, doch muß man einen größeren Überschuß von Cystinyl-di-tyrosinamid anwenden, um die Oxytocinase-einwirkung auf Oxytocin in dem gleichen Ausmaß wie gegenüber L-Cystin-

di-β-naphthylamid zu hemmen. In Abwesenheit von Cystin-di-tyrosinamid wurden unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen 90% des eingesetzten Oxytocins abgebaut, in Anwesenheit äquimolarer Mengen von Oxytocin und kompetitivem Substrat noch 80%. Erst ein 100fach molarer Überschuß von Cystinyl-di-tyrosinamid reduzierte den Oxytocinabbau auf 20% und ein 1000facher Überschuß brachte ihn praktisch zum Stillstand (Tab. 2).

Diskussion

Der Befund, daß L-Cystinyl-di-L-tyrosinamid, ein dem aminoterminalen Teil der Aminosäuresequenz des Oxytocins nachgebildetes Peptid, von der Oxytocinase gespalten wird und als kompetitives Substrat die Einwirkung dieses Enzyms sowohl auf L-Cystin-di-β-naphthylamid als auch auf Oxytocin zu hemmen imstande ist, ist als weiteres Argument für unsere Ansicht zu werten, daß die im Blutserum schwangerer Frauen vorkommende Oxytocinase die Spezifität einer Aminopeptidase hat. In einer vor kurzem erschienenen Arbeit berichten *Beránková, Rychlik* und *Šorm*[9], daß auch einige peptidische Fragmente des Oxytocins, vor allem Cystinyl-bis-(prolyl-leucyl-glycinamid), den Abbau des Ocytocins durch Schwangerenserum hemmen. Diese Ergebnisse lassen sich ebenso wie die unseren durch einen kompetitiven Einfluß der Peptide auf die Oxytocin inaktivierende Aminopeptidase des Serums deuten.

Das Ergebnis, daß die Oxytocin-inaktivierung im Schwangerenserum mit Hilfe einer relativ einfachen, leicht herstellbaren und gut wasserlöslichen Verbindung gehemmt werden kann, ist auch von medizinischem Interesse. Welche Bedeutung der Oxytocinasehemmung für die Geburtshilfe zukommt, ist Gegenstand klinischer Untersuchungen[10].

Der Rockefeller Foundation wird für die uns gewährte Unterstützung, die dieser Arbeit zugute gekommen ist, aufrichtig gedankt.

[9] *Z. Beránková, I. Rychlik* und *F. Šorm*, Exper. [Basel] **15**, 298 (1959).
[10] *W. Müller-Hartburg*, persönliche Mitt.

Erratum

In der Arbeit von *Prey, Kerres* und *Berbalk* wird (Mh. Chem. **91**, 325) beim Übergang von VI in VII Amin abgespalten, nicht, wie man nach der gewählten Formulierung meinen könnte, Amin hinzugefügt.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Kuffner, Wien IX, Währinger Straße 38.
Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Wien VII, Kandlgasse 19-21

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Gutmann, V. und **F. Mairinger.** Ebullioskopische Untersuchungen in Phosphoroxychlorid (zgl. 18. Mitt. der Reihe: Das Solvosystem Phosphoroxychlorid) 529

Gutmann, V. und **A. Meller.** Triphenylsiloxyverbindungen von Elementen der 4. Gruppe 519

Munn, R. J. und **F. Kohler,** Kryoskopische Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von Nichtelektrolytmischungen 381

Schmid, H. und **Ch. Essler.** Kinetik und Mechanismus der Diazotierung, 16. Mitt.: Kinetik der Reaktionen des Nitrosoacidiumions und des Distickstofftrioxyds mit diazotierbaren Aminen 484

Schurz, J., G. Warnecke und **Th. Steiner.** Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten, 10. Mitt.: Moleküldimensionen von Vinyon N 561

Torkar, K. (und **O. Bergmann**). Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 1. Mitt.: Darstellung von Reinst-Aluminiumhydroxyden durch Elektrolyse 400

Torkar, K. (mit **H. Biegler, H. Egghart, G. Faye** und **H. Worel**). Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 2. Mitt.: Darstellung von Reinst-Aluminiumhydroxyden durch Hydrolyse 450

Wald, M. Die Aufnahme der Äthylendiamino-tetraessigsäurekomplexe von Zn, Cd, Zr und Nb durch Anionenaustauscher 505

Organische Chemie und Biochemie

Altmann, H., M. Wald und **L. Sverak.** Untersuchungen über den Einfluß der Infektion mit Tabakmosaikvirus auf den Nucleinsäuregehalt von Nicotiana tabacum 436

Gindy, M. und **M. S. Faltaous** (mit **I. M. Dwidar**). 3,4-Benzoxanthene, 4. Mitt.: Synthese und Oxydation von 1-Methyl-, 2-Methyl-, 1,3′-Dimethyl- und 7-Brom-3,4-benzoxanthen 523

Hromatka, O., G. Stehlik und **F. Sauter.** Untersuchungen über Phenthiazinderivate, 13. Mitt.: Derivate des 10-(2′-Hydroxy-3′-aminopropyl)-phenthiazins 426

Hromatka, O., G. Stehlik und **F. Sauter.** Untersuchungen über Phenthiazinderivate, 14. Mitt.: Phenthiazinyl-(3)-äthanolamine 431

Junek, H. Über die Reaktion von Cyanessigsäure mit Chinonen 479

Michl, H. und **G. Högenauer.** Über die chemische Konstitution des Lactucopikrins 500

Pöhm, M. DL-N-Äthylmethioninol 363

Pongratz, A. und **K. L. Zirm.** Über neue pharmakologisch wirksame Ester und Amide der Nicotinsäure 396

Prey, V., E. Gutschik und **H. Berbalk.** Eine neue Reaktion des Trichlormethylsulfenylchlorids 556

Procházka, M. Stereochemie der Reduktion von Cyclopentancarboxyessigsäuren 465

Spiteller, G. Über die Reaktion von tertiären Aminen mit p-Chinonen, 1. Mitt.: Über die Reaktion von Pyridin mit p-Chinon 368

Thiel, M., F. Asinger, K. Schmiedel und **H. Petschik; R. Haberl** und **O. Hromatka.** Zur Kenntnis der Konstitution des Einwirkungsproduktes von Ammoniak auf Mercapto-acetaldehyd 473

Wessely, F., H. Budzikiewics und **H. Janda.** Reaktionen des 2,2-Dimethylcyclohexadienons, 1. Mitt.: Umsetzung von 2,2-Dimethyl- und 2-Methyl-2-dichlormethylcyclohexadienon mit Diazomethan 456

Wintersberger, E. und **H. Tuppy.** Zonenelektrophorese von Aminopeptidasen in Stärkegel 406

Wintersberger, E., H. Tuppy und **E. Stoklaska.** Über ein kompetitives Substrat der Oxytocinase (Kurze Mitt.) 577

Zinke, A., E. Zeschko und **R. Ott.** Untersuchungen über Perylen und seine Derivate, 64. kurze Mitt.: Über die Zinkchlorid-Backschmelze des 1,12-Dihydroxy-perylens 445

Erratum 581

29 Aug 1960

SPRINGER-VERLAG IN WIEN

Pregl-Roth

Quantitative organische Mikroanalyse

Von

Dr. H. Roth

Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG. Ludwigshafen a. Rhein. Landwirtschaftliche Versuchsstation Limburgerhof/Pfalz

Siebente, vollkommen neu bearbeitete und erweiterte Auflage
Mit 115 Textabbildungen. XIII, 361 Seiten. Gr.-8°. 1958
Ganzleinen S 288.—, DM 48.—, sfr. 49.10, $ 11.45

„Die umgearbeitete und stark erweiterte siebente Auflage des bekannten Standardwerkes soll Lehrbuch sein, aber auch Handbuch. Aus didaktischen Gründen sind die klassischen *Pregl*schen Methoden überall vorangestellt, anschließend werden weitere Verfahren genau beschrieben und viele andere unter Literaturangabe erwähnt. Unter den neuen Methoden beanspruchen allgemeines Interesse besonders die Sauerstoffbestimmung nach *Unterzaucher*, die Methoden von *Kainz*, *Kirsten* und *Schöniger* zur Bestimmung von Halogen und Schwefel, und im Abschnitt Atomgruppen die Kapitel betreffend Hydroxyl-, Carbonyl- und Peroxydgruppen. Im Anhang findet man neu die Gasreduktionstabelle zur Stickstoffbestimmung nach *Dumas*. Erfreulicherweise gibt es jetzt auch ein Autorenregister, und das früher sehr lakonische Sachregister ist etwas erweitert worden . . ."

Chimia

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Progress in the Chemistry of Organic Natural Products. Progrès dans la chimie des substances organiques naturelles

Herausgegeben von

L. Zechmeister

California Institute of Technologie, Pasadena

Band XVII

Mit 57 Abbildungen. X, 515 Seiten. Gr.-8°. 1959
S 469.80, DM 78.30, sfr. 80.20, $ 18.65
Ganzleinen S 498.60, DM 83.10, sfr. 85.10, $ 19.80

Inhaltsverzeichnis: **Venkataraman, K.** Flavones und Isoflavones. — **Inhoffen, H. H., und K. Irmscher.** Fortschritte der Chemie der Vitamine D und ihrer Abkömmlinge. — **Korte, F., H. Barkemeyer und I. Korte.** Neuere Ergebnisse der Chemie pflanzlicher Bitterstoffe. — **Bernauer, K.** Alkaloide aus Calebassencurare und südamerikanischen Strychnosarten. — **Stowe, B. B.** Occurrence and Metabolism of Simple Indoles in Plants. — **Dimond, A. E.** Some Biochemical Aspects of Disease in Plants. — **Schroeder, W. A.** The Chemical Structure of the Normal Human Hemoglobins. — **Abelson, Ph. H.** Paleobiochemistry and Organic Geochemistry. — **Kuhn, H.** The Electron Gas Theory of the Color of Natural and Artificial Dyes: Applications and Extensions.

Zu beziehen durch Ihre Buchhandlung

Printed in Austria